CHEMIE DER ORGANISCHEN FARBSTOFFE

VON

FRITZ MAYER

ZWEITE AUFLAGE

CHEMIE DER ORGANISCHEN FARBSTOFFE

VON

DR. FRITZ MAYER
A. O. HONORAR-PROFESSOR A. D. UNIVERSITÄT FRANKFURT A. M.

ZWEITE VERBESSERTE AUFLAGE

MIT 5 TEXTABBILDUNGEN



SPRINGER-VERLAG BERLIN HEIDELBERG GMBH 1924

ISBN 978-3-662-01950-4 ISBN 978-3-662-02246-7 (eBook)
DOI 10.1007/978-3-662-02246-7

URSPRÜNGLICH ERSCHIENEN BEI JULIUS SPRINGER IN BERLIN 1924
SOFTCOVER REPRINT OF THE HARDCOVER 2ND EDITION 1924

Vorwort zur ersten Auflage.

Dieses Buch ist aus dem Wunsche entstanden, für das seit Jahren vergriffene vortreffliche Werk „Die Chemie der organischen Farbstoffe von R. Nietzki“ einen Ersatz zu bieten. Ursprünglich beabsichtigte ich, diese Arbeit in Gemeinschaft mit dem ausgezeichneten Kenner der Farbstoffchemie Herrn Professor Dr. Paul Friedländer in Darmstadt auszuführen. Mitten in der Arbeit haben sich jedoch diesem Vorhaben äußere Schwierigkeiten in den Weg gestellt, weil der Genannte durch andere literarische und berufliche Arbeiten den Fortgang der Bearbeitung nicht so fördern konnte, wie er gern wollte.

Infolgedessen habe ich mich in freundschaftlicher Übereinkunft mit Herrn Professor Friedländer — allerdings schweren Herzens — entschlossen, die begonnene Arbeit allein zu Ende zu führen. Sie soll eine gedrängte Übersicht über die Chemie der organischen Farbstoffe einschließlich der wichtigsten natürlichen Farbstoffe bieten, wie sie sowohl für den Studierenden als auch für den der Farbstoffchemie fernerstehenden Chemiker zweckmäßig ist. Insofern macht das vorliegende Buch auf Vollständigkeit keinen Anspruch, als einmal der gewaltige theoretische Stoff nur ganz auswählend und zusammenfassend behandelt werden durfte und andererseits von einer Aufzählung aller einzelnen Farbstoffe mit Rücksicht auf die vorhandenen Tabellenwerke abgesehen wurde. In dem allgemeinen Abschnitte über die wichtigen Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution sind nur die grundlegenden Arbeiten erwähnt, während bei der Besprechung der einzelnen Farbstoffklassen auch Sonderbetrachtungen theoretischen Inhaltes verwertet wurden.

Andererseits habe ich davon abgesehen, die altbekannten Literaturnachweise bei jeder einzelnen Gelegenheit wieder aufzunehmen. Die mustergültige Art der Registrierung chemischer Literatur gestattet hier weitgehendste Beschränkung. Wo Hinweise gegeben wurden, sollen sie unmittelbar zum Nachschlagen und Lesen auffordern. Auf die Nennung der Namen der verschiedenen Mitarbeiter von Forschern ist der Raumersparnis halber durchweg verzichtet worden. Dagegen habe ich, obwohl ein unmittelbares Bedürfnis seit dem Zusammenschluß der deutschen Farbstoffabriken nicht mehr vorliegt, den Farbstoffen in Klammern die darstellende Fabrik noch beigefügt.

Ich bin mir bewußt, daß das Werk von R. Nietzki, welcher die gesamte Entwicklung der Farbstoffindustrie mit erlebt und mit gefördert hat, vieles vor einer Darstellung voraus hatte, welche im wesentlichen auf eine Lehrtätigkeit, auf Literaturstudium und eine freund-

liche Beziehung zu den Farbstoffabriken aufgebaut ist. Sicher werden sich deshalb manche Mängel zeigen und Fehler eingeschlichen haben, um deren Mitteilung ich meine Fachgenossen bitte.

Herr Direktor Dr. Richard Weissgerber - Duisburg hatte die Freundlichkeit, den Abschnitt Teer- und Zwischenprodukte einer Durchsicht zu unterziehen, wofür ich ihm herzlich zu Dank verpflichtet bin; Herrn Privatdozent Dr. Walter Gerlach - Frankfurt a. M. danke ich für die Durchsicht des Abschnittes Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution chemischer Verbindungen, soweit physikalische Theorien in Frage kamen. Herr Dr. Adolf Sieglitz - München hat mich vielfach bei der Abfassung unterstützt, auch einigen guten Freunden bin ich für manchen wertvollen Rat dankbar verpflichtet. Mein früherer Mitarbeiter Herr Dr. Berthold Stein - Elberfeld hatte die Freundlichkeit, die Korrektur mitzulesen.

Frankfurt am Main, 4. Januar 1921.

Fritz Mayer.

Vorwort zur zweiten Auflage.

Die zweite Auflage schließt sich insofern eng an die erste an, als an den Grundlinien der Darstellung nichts geändert worden ist. Dagegen sind eine Anzahl Abschnitte neu überarbeitet worden: In dem einleitenden über die Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution ist nach reiflicher Überlegung die Begriffsbestimmung zwischen kontinuierlicher und selektiver Absorption fallen gelassen und die ganze Darstellung nur auf „Absorption" schlechtweg gegründet. Hier habe ich mich des sachverständigen Rates von Herrn Professor Dr. E. Madelung in Frankfurt a. M. erfreut, dem ich bestens danke. Auch Herr Direktor Dr. R. Weissgerber - Duisburg hat mir wiederum bei dem Abschnitt „Der Steinkohlenteer und die Zwischenprodukte" in liebenswürdiger Weise zur Seite gestanden. In den folgenden Abschnitten ist versucht worden, wo es notwendig erschien, zu größerer Klarheit und Schärfe des Ausdruckes zu gelangen. Alle neueren Forschungen sind, soweit ich sie für wertvoll hielt, berücksichtigt worden. Etwas stärker überarbeitet sind die Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution bei Triphenylmethanfarbstoffen und die Abschnitte „Anthrachinonfarbstoffe" wie auch „Indigoide Farbstoffe".

Besonderes Augenmerk habe ich auf die Ausmerzung noch vorhandener Schreib- und Druckfehler gerichtet. Einige bewährte gute Freunde haben mir wiederum wertvolle Ratschläge gegeben. Herrn Dr. Arthur Wolfram, welcher die Freundlichkeit hatte, die Korrekturen zu lesen, danke ich auch an dieser Stelle herzlich.

Frankfurt am Main, 15. September 1923.

Fritz Mayer.

Inhaltsverzeichnis.

Berichtigung.

Auf S. 120 muß die Formel:

(Strukturformel: Phenoxazin-Ring mit O und N, $-NH_2$) in (Strukturformel: Phenazin-Ring mit N und N, $-NH_2$)

geändert werden.

Allgemeiner Teil.

Einleitung.

Seitdem die Menschen sich der Webstoffe bedienen, ist auch ihr Bedürfnis an Farbstoffen nachweisbar, um den von Natur unansehnlichen Geweben eine Färbung zu verleihen und sie dadurch zu verschönern. Sicher liegt diesem Wunsche eine triebmäßige Nachahmung der Natur zugrunde, welche durch die Farbenpracht in Tier- und Pflanzenwelt dem Menschen ein anfeuerndes Beispiel gibt. So mag die Freude an Farbe entstanden sein, die sich ursprünglich in einfachster Weise durch Bemalung von Gegenständen jeder Art äußerte, ja bis zur Tätowierung des eigenen Körpers verstieg.

Um diesem Triebe gerecht zu werden, haben die alten Völker mit großem Aufwand von Scharfsinn und Geduld neben der Verwendung von Mineralfarbstoffen Pflanzen aufgesucht, deren Säfte Farbstoffe für die verschiedensten Zwecke liefern konnten. Ein weiterer Schritt war dann der Anbau solcher Pflanzen, welche als Träger wertvoller Farbstoffe erkannt worden waren. So ist uns zuverlässig bekannt, daß die Indigo- wie die Krappflanze schon im frühen Altertum angepflanzt wurden. Und wieviel Geist und Beobachtungsgabe tritt erst bei der färberischen Verwendung der Purpurschnecke zutage, die den Purpurfarbstoff lieferte, welcher in bezug auf Preis und Ansehen ein Vorbehaltsgut der Vornehmen und Reichen war.

Noch während des ganzen Mittelalters war man auf die Pflanzen als Farbstofferzeuger angewiesen. Erst mußte auf den Trümmern der Alchemie die Wissenschaft Chemie erstehen, mußte der Vorstellung von der Vis vitalis, die zur Bildung „organischer" Verbindungen nach Ansicht der Chemiker am Beginne des 19. Jahrhunderts noch erforderlich war, durch Friedrich Wöhler ein Ende bereitet sein, ehe sich die organische Chemie als Grundlage jeder Farbstoffsynthese entwickeln konnte. Hier setzte dann die wissenschaftliche Bearbeitung der natürlichen Farbstoffe ein, aus ihnen entstanden Abbauprodukte verschiedenster Art, in welchen man Verbindungen der aromatischen Reihe kennen lernte. Mit dem Jahre 1856, dem Zeitpunkte der ersten Darstellung eines Teerfarbstoffes, des Mauveins, hebt ein neues Zeitalter an. Bildungsbedingungen und Zusammensetzung der Farbstoffe wurden erforscht, und die Entwicklung brandet in den zwei großen Marksteinen unserer Zeit, dem Alizarin und dem synthetischen Indigo. Es erweist sich, daß Gesetze für die Zusammensetzung einer Verbindung, die Farbstoffnatur besitzt, ableitbar sind.

So lautet denn die erste Frage: Was ist ein organischer Farbstoff? Bei der Beantwortung ist zu berücksichtigen, daß zwei ganz verschiedene Eigenschaften vorhanden sein müssen, um diese Natur zu gewährleisten. Einerseits muß der Stoff eine farbige organische Verbindung sein, andererseits bedarf er der Fähigkeit, auf der Faser sich dauernd befestigen zu lassen.

Beide Beziehungen haben in den letzten Jahrzehnten eine umfassende, ausgedehnte und vielseitige Bearbeitung gefunden. Die verschiedenen Färbeweisen sind nach wissenschaftlichen Gesichtspunkten erforscht und erkannt worden als Vorgänge, die gewisse chemische und physikalische Eigenschaften der Verbindungen als Grundlage besitzen; die Farbe einer Verbindung andererseits steht wiederum in engstem Zusammenhang mit der Anordnung der Atome im Bau des Moleküls, so daß man von Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution reden darf.

Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution chemischer Verbindungen.

Zum Verständnis dieser Beziehungen ist eine genaue Kenntnis erforderlich, wieso uns sinnfällig der Eindruck einer Farbe vermittelt wird; diese Betrachtungsweise wird gleichzeitig eine Erweiterung des Begriffes farbiger Verbindungen bringen.

Licht, welches von der Sonne kommt, löst in unserem Auge die Empfindung weißen Lichtes aus. Ein Strahl solchen Lichtes läßt sich durch ein Prisma in ein Band einfacher, nicht weiter zerlegbarer Lichtarten aufspalten, welche durch verschiedene Wellenlänge bzw. Schwingungszahl (Frequenz) gekennzeichnet sind. Diese einfachen Lichtarten üben nun auf das Auge einen Reiz aus, der als Farbigkeit empfunden wird. Während physikalisch eine unendliche Zahl von Lichtarten — eben durch die Wellenlänge — unterscheidbar ist, sind dem Auge nur Unterschiede etwa von Rot, Orange, Gelb, Grün, Hellblau, Dunkelblau und Violett merkbar, und zwar wirkt die Verkleinerung der Wellenlänge (Vergrößerung der Schwingungszahl) im Sinne von Rot nach Violett. Alle Lichtarten, welche jenseits von Rot oder Violett liegen, sind dem Auge nicht sichtbar. Ihr Vorhandensein läßt sich aber z. B. durch die photographische Platte nachweisen. Das dem Auge sichtbare Gebiet umfaßt die Lichtarten der Wellenlängen 0,00080 mm bis 0,00040 mm. Die jenseits von Rot liegenden Lichtarten nennt man ultrarote (0,33 mm bis 0,00080 mm), die jenseits von Violett liegenden ultraviolette (kleiner als 0,00040 mm).

Licht erscheint dem Auge aber auch dann als farbig, wenn eine der Farben des Spektrums in größerer Intensität im Vergleich zu Lichtstrahlen der Sonne vorhanden ist als die übrigen oder wenn eine dieser Farben fehlt. In ersterem Falle empfindet man als Farbe diejenige, welche in größerer Intensität vorhanden ist, in letzterem die sog. Komplementär- oder Ergänzungsfarbe, z. B. beim Fehlen von Gelb das Blau. Das Auge ist des weiteren nicht imstande zu entscheiden, ob eine Farbe weiter zerlegbar ist, so erscheint z. B. die Mischung von Rot und Violett als purpurfarben.

Wenn ein Lichtstrahl auf eine chemische Verbindung fällt, so wird ein Teil des Lichtes zurückgeworfen (reflektiert), ein weiterer verschluckt (absorbiert) und ein dritter durchgelassen. Dieser Vorgang kann untersucht werden durch den auf das Auge ausgeübten Reiz oder besser durch Untersuchung mittels des Spektralapparates. Der durchgelassene Teil der Lichtstrahlen enthält nun die von der chemischen Verbindung gegebenenfalls absorbierten oder reflektierten Lichtstrahlen nicht mehr, dies zeigt sich, abgesehen von der Farbänderung, bei der spektralanalytischen Untersuchung, z. B. der Lösungen chemischer Verbindungen. Im Absorptionsspektrum erscheinen die Stellen absorbierter Gebiete schwarz. Es können dies Linien sein (hauptsächlich nur bei Gasen) oder schmälere und auch breitere Bänder (Absorptionsbanden). Was die reflektierten Strahlen anlangt, so werden diese häufig eine andere Zusammensetzung haben als die auffallenden Strahlen. Es erscheinen z. B. Fuchsin - Krystalle in der Reflexion grün, in der Durchsicht rot. Farbstofflösungen und Auffärbungen, soweit sie nicht ganz außerordentlich stark sind, zeigen diese Erscheinung bei der Reflexion nicht.

Die Änderung der Farbe des auffallenden Lichtes ist daher in der Regel bedingt durch das Fehlen der absorbierten Lichtstrahlen. Das Auge erkennt daher das Gemisch der übrigbleibenden Farben als die Ergänzungs- oder Komplementärfarbe zu der absorbierten Farbe.

So entspricht einerseits der

absorbierten Farbe	die	erscheinende Farbe
Violett		Grüngelb
Indigo		Gelb
Blau		Orange
Blaugrün		Rot
Grün		Purpur

und andererseits der

absorbierten Farbe	wieder die	erscheinende Farbe
Grüngelb		Violett
Gelb		Indigo
Orange		Blau
Rot		Blaugrün
Purpur		Grün.

Die Farbe einer chemischen Verbindung, welche absorbiert, ist deshalb bestimmt als Komplementärfarbe zu derjenigen oder denjenigen Farben, welche der Absorption zum Opfer gefallen ist. Da nun das weiße Licht verschiedenen chemischen Verbindungen auch verschiedene Farbe erteilt, muß die Ursache dieser Erscheinung in der Konstitution der einzelnen Verbindung liegen. Damit ist die Farbe einer chemischen Verbindung in Abhängigkeit von der Konstitution gebracht.

Überraschenderweise findet sich bei einem Teil der farblosen Verbindungen ebenfalls Absorption. Nur liegt bei diesen die Absorption in dem unserem Auge unsichtbaren — ultraroten oder ultravioletten — Teile des Spektrums, so daß der ganze Absorptionsvorgang keinen Einfluß auf das sichtbare spektrale Gebiet ausübt. Theoretisch unter-

scheiden sich solche Verbindungen in nichts von farbigen, da sie so gut wie diese absorbieren, nur in einem anderen spektralen Gebiet. Gelingt es durch Einführung gewisser Atome oder Atomgruppen in das Molekül einer Verbindung, welche in einem dem Auge unsichtbaren Spektralgebiete absorbiert, die Absorptionsbanden in den sichtbaren Teil zu verlegen, so ist der Fall gegeben, daß aus einer farblosen, aber schon absorbierenden Verbindung durch Änderung der Konstitution eine farbige entsteht.

Im einfachsten Fall führt dies zu einem Vorrücken von Banden aus dem Violett über Grün und Gelb nach Rot, wobei die Farbe der Verbindung von Gelb über Rot, Violett nach Grün wandert. Sind die Absorptionsbanden im Rot angelangt, so können bisher im ultravioletten Gebiet stehende Absorptionsbanden bei weiterer Änderung der Konstitution nach Violett usw. verschoben werden, so daß wieder Verbindungen gelber Farbe entstehen [Theorie vom Gelb 2. Ordnung[1])]. Die hier geschilderte ideale Reihenfolge kann durch das Zusammentreffen in verschiedener Richtung wirkender Konstitutionsänderungen gestört werden, was meistens der Fall sein wird.

Man nennt nach Schütze[2]) den Übergang in der Richtung Gelb nach Grün Farbvertiefung, den enigen von Grün nach Gelb Farberhöhung, diejenigen Gruppen, welche farbvertiefend wirken, auch bathochrom, die farberhöhenden hypsochrom.

Demnach ist die Farbigkeit einer Verbindung, wie sie dem Auge erscheint, nur ein Sonderfall einer allgemeinen Fähigkeit chemischer Verbindungen, nämlich der Absorption der Lichtstrahlen. Verbindungen, welche im Ultrarot oder Ultraviolett absorbieren, sind daher nur in der Lage der Absorptionsstreifen oder Bänder von farbigen verschieden und im physikalischen Sinne als farbig zu betrachten, trotzdem sie unserem Auge als farblos erscheinen. Es gilt daher nicht, den Zusammenhang zwischen Farbe und Konstitution, sondern den Zusammenhang zwischen Absorption und Konstitution zu erforschen. Für die Farbstoffe jedoch, von welchen in diesem Buche die Rede sein soll, kommt als einschränkende Bedingung hinzu, daß die Absorption solcher Verbindungen im sichtbaren Teil des Spektrums liegen muß.

Die wichtigste Beobachtung, welche in dieser Hinsicht gemacht worden ist, stammt von C. Graebe und C. Liebermann[3]):

„Wenn man die gefärbten Metallsalze farbloser organischer Säuren unberücksichtigt läßt, so ergibt sich die allgemeine Regel, daß alle gefärbten organischen Verbindungen, soweit sie überhaupt in bezug auf ihr Verhalten gegen Reduktionsmittel untersucht sind, durch diese entfärbt werden. Hierbei nehmen sie entweder direkt Wasserstoff auf, ohne daß dabei andere Elemente aus dem Molekül austreten, und dies ist der allgemeine Fall, oder es wird Sauerstoff durch Wasserstoff ersetzt, was nur bei den Nitro- und Nitrosokörpern stattfindet. Diejenigen

---

[1]) Piccard: Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 46, S. 1845. 1913.

[2]) Es erscheint zweckmäßig, diese Bezeichnung — im Gegensatz zu den Wünschen einzelner Forscher — beizubehalten.

[3]) Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 1, S. 106. 1868.

Farbstoffe, zu welchen sich Wasserstoff hinzuaddiert, müssen entweder Elemente mit unvollständig gesättigten Valenzen besitzen oder es sind in ihnen Atome in einer innigeren Lagerung, als zu ihrem Zusammenhang im Molekül notwendig ist, vorhanden."

Über diese grundlegende Tatsache ist man auch heute noch nicht wesentlich hinausgekommen, nur kann mit Rücksicht auf die oben erörterte, breitere Fassung der Aufgabe eine größere Anzahl von Beobachtungen verwertet werden, indem sich ergeben hat, daß allen Verbindungen mit Doppelbindungen in der Regel Absorption im engeren Bereich von Ultraviolett bis Ultrarot zukommt. In all den Fällen, wo farbige Verbindungen keine Doppelbindungen besitzen, bleibt die Möglichkeit der Deutung der Konstitution unter Annahme von Doppelbindungen bzw. unvollständiger Valenzabsättigung anzustreben.

Es findet sich weiter, daß die Anzahl der Doppelbindungen und ihre Lage zueinander eine Rolle spielt, ferner daß Verbindungen, welche konjugierte Doppelbindungen oder gar solche mehrfach enthalten, eine besondere Wirksamkeit in optischer Beziehung entfalten. Dagegen ist die Tatsache, welche Atome durch die Doppelbindung verknüpft sind, grundsätzlich nicht von der Bedeutung, als daß überhaupt eine solche vorhanden ist.

Die organischen Farbstoffe leiten sich fast ohne Ausnahme von isocyclischen und heterocyclischen Ringen der aromatischen Reihe ab. Die Muttersubstanzen der Farbstoffe sind daher Benzol und Homologe, Naphthalin, Anthracen usw., Pyridin, Chinolin, Acridin u. a. heterocyclische Verbindungen.

Alle diese Stammverbindungen haben Doppelbindungen und absorbieren daher, meist aber noch in näheren Gebieten des Ultravioletts. Der Übergang in Verbindungen, die dem Auge farbig erscheinen, kann durch die Einführung neuer ungesättigter Gruppen mit Doppelbindungen bewirkt werden. Es tritt also auf diese Weise ein Verschieben der Absorptionsbanden ein. Die hauptsächlichsten Gruppen solcher Art sind u. a.:

1. die Äthylengruppe $-CH=CH-$
2. die Carbonylgruppe $>C=O$
3. die Carbimgruppe $>C=N-$
4. die Azogruppe $-N=N-$
5. die Azoxygruppe $-N=N-$ (mit $=O$ am zweiten N)
6. die Nitrosogruppe $-N=O$
7. die Nitrogruppe $-N\genfrac{}{}{0pt}{}{\nearrow O}{\searrow O}$
8. die chinoide Gruppe, z. B. $O=C_6H_4=O$ oder $O=C_6H_4=NH$

O. N. Witt hat den verschiedenen Einfluß, den diese Gruppen auf die Absorption ausüben, in der sog. Chromophortheorie[1]) zusammengefaßt, welche besagt, daß Farbigkeit organischer Verbindungen nur zustande kommt bei ein- oder mehrmaliger Einführung dieser Gruppen in die betreffende Verbindung und daß die Stoffe, welche solche Chromophore enthalten, Chromogene genannt werden. Hat auch dieser Gedanke, welcher über die von Graebe und Liebermann geschaffene Vorstellung nicht hinausgeht, nur lehrhaften Wert, so ist die klare Bezeichnung der vorher aufgezählten Gruppen als Chromophore ungemein zweckmäßig; auch als Arbeitshypothese ist die Wittsche Fassung ebenso fruchtbar gewesen. Heute noch ist daher die Einteilung der organischen Farbstoffe nach den Chromophoren, welche sie enthalten, die beste und zweckmäßigste.

Schließlich hat Witt der Beobachtung Ausdruck verliehen, daß neben der farbgebenden (Chromophor) auch die farbverstärkende Wirkung eines „Auxochroms" nötig sei. In erster Linie scheint die Hydroxylgruppe (OH) wie die Aminogruppe (NH_2) berufen zu sein, solchen Einfluß ausüben zu können. Witt glaubte, daß den Auxochromen die weitere Wirkung zukomme, der farbigen Verbindung Farbstoffeigenschaft zu verleihen, d. h. sie fähig zu machen, sich mit der Faser zu verbinden, was in dieser allgemeinen Form jedenfalls nicht richtig ist.

H. Kauffmann nennt ein Auxochrom eine Atomgruppe, die, ohne chromophore Eigenschaften zu besitzen, bei unmittelbarer Verkettung mit dem Benzolkern die Farbe verstärkt. Die Hydroxylgruppe ist weniger wirksam wie die Aminogruppe, letztere gewinnt bei Substitution der Wasserstoffatome durch Alkyle an Kraft; eine solche Substitution verringert andererseits die Kraft der Hydroxylgruppe. Einführung von Säureresten schwächt beide, bei der Hydroxylgruppe bis zur Vernichtung der Wirkung. Endlich zeigt sich, daß die Stellung der Auxochrome von Bedeutung ist. Der von Kauffmann aufgestellte Verteilungssatz der Auxochrome besagt: Haften zwei Auxochrome am gleichen Benzolring eines Chromogens, so ist die Farbvertiefung des Isomeren am größten, in welchem die Auxochrome in p-Stellung zueinander stehen.

Die als Besonderheiten früher gegenübergestellten Verbindungen, bei welchen durch verhältnismäßig geringe Änderung Farbe erzielt oder verschwunden ist, finden auf Grund der geschilderten Tatsachen ihre natürliche Erklärung, wie die nachfolgenden Beispiele beweisen.

1. Dichtere Lagerung der Doppelbindungen bewirkt Absorption im sichtbaren Teil des Spektrums.

Benzol (farblos)

$$\begin{matrix} HC = CH \\ | \\ HC = CH \end{matrix} \rangle C = CH_2$$

Fulven (gelb)

[1]) Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 9, S. 522. 1876; Journ. of the chem. soc. Abstr. Bd. 179, S. 356. 1876.

$$(H_5C_6)_2C = C(C_6H_5)_2$$

Tetraphenyläthylen (farblos)

$$(H_4C_6)_2C = C(C_6H_4)_2$$

Dibiphenylenäthylen (rot)

$$(H_5C_6)_2CO$$

Benzophenon (farblos)

$$(H_4C_6)_2CO$$

Fluorenon (orange)

2. Häufung von Doppelbindungen bewirkt Absorption im sichtbaren Teil des Spektrums.

Stilben $C_6H_5-CH = CH-C_6H_5$ (farblos).

Diphenylbutadien $C_6H_5-CH = CH-CH = CH-C_6H_5$ (farblos).

Diphenylhexatrien $C_6H_5-CH = CH-CH = CH-CH = CH-C_6H_5$ (hellgelb).

Diphenyloctatetraen
$C_6H_5-CH = CH-CH = CH-CH = CH-CH = CH-C_6H_5$ (goldgelb).

Aceton $CH_3-CO-CH_3$ (farblos).

Diacetyl $CH_3-CO-CO-CH_3$ (gelb).

Triketopentan $CH_3-CO-CO-CO-CH_3$ (orangerot).

3. Häufung und dichtere Lagerung übt eine stärkere Wirkung aus.

$$C_6H_5-CO-CO-C_6H_5$$

Benzil (gelb)

$$\begin{array}{cc} OC & -CO \\ | & | \\ H_4C_6 & -C_6H_4 \end{array}$$

Phenanthrenchinon (orange)

Ist schon die Beziehung einfacher physikalischer Eigenschaften zur chemischen Konstitution sehr selten völlig aufgeklärt, so wächst die Schwierigkeit, sobald versucht wird, das Auftreten von Absorptionsbanden mit der chemischen Konstitution in eine klare Beziehung zu bringen. Schon über das Wesen der Valenz wie auch der Doppelbindungen ist keine allgemein verwertbare Vorstellung vorhanden, wenn auch zu hoffen steht, daß mit der fortschreitenden Einsicht in den Bau des Atoms auch diese Fragen gelöst werden.

Was nämlich den atomistischen Vorgang bei der Absorption betrifft, so sind bei dem heutigen Stande der Forschung nur wenig bestimmte Vorstellungen möglich. Die ältere klassische Elektrodynamik bzw. Elektronentheorie ging von der Vorstellung aus, daß im Inneren der Moleküle gewisse elektrisch geladene und schwingungsfähige Bestandteile vorhanden seien, welche durch die elektrischen Kräfte der eindringenden Lichtwellen in Schwingungen versetzt werden. Diese Schwingungen werden um so stärker, je genauer die Frequenz des Lichtes mit der Eigenfrequenz dieser Bestandteile übereinstimmt. Nimmt man ferner an, daß eine Dämpfung (Reibungskraft) vorhanden ist, so wird die auffallende Energie um so stärker absorbiert, je stärker die angeregten Schwingungen sind. Die Hauptabsorptionsstellen werden daher bei den Eigenfrequenzen der genannten Bestandteile liegen. Man übersieht dann leicht, daß eine Verschiebung der Absorptionsgebiete nach Rot dann eintreten muß, wenn die schwingungsfähigen Bestandteile stärker belastet werden, andererseits führt eine schwächere Bindung ebenfalls zu langwelligeren Absorptionsstellen wie eine stärkere Bindung.

So verlockend diese Theorie auch ist und so gut sie sich scheinbar bei den verschiedenen Folgerungen zu bewähren scheint (Beziehung zwischen Absorption und Dispersion), so ist sie doch unvereinbar mit den neueren Anschauungen der Physik, welche sich aus der Quantentheorie ergeben. Nach dieser Theorie nimmt man an, daß die Moleküle sich in einer großen, aber diskreten Zahl von Zuständen verschiedener Energie befinden können und daß der Absorptionsvorgang darin besteht, daß Übergänge solcher Zustände ineinander unter der Wirkung des Lichtes stattfinden. Die Frequenz des Lichtes soll dann proportional der Energiedifferenz der dabei umgewandelten Zustände sein. Da man gegenwärtig durchaus nicht in der Lage ist, bei Molekülen verwickelterer Bauart Bestimmtes über diese Zustände auszusagen, scheint eine Beschränkung auf das Zusammentragen allgemeiner chemischer Erfahrungstatsachen geboten.

Steht somit die Entwicklung zuverlässiger Theorien zwar noch im Anfangsstadium, so muß doch anerkannt werden, daß durch die Erweiterung des Begriffes der Farbigkeit im Sinne der Absorption die Verständlichkeit der Erscheinungen ungemein gewonnen hat. Es läßt sich die Ermittlung der Absorptionsbanden nicht nur heute schon zur Kennzeichnung der farbigen Verbindungen verwenden, sondern es ist begründete Aussicht, daß sich allmählich von der chemischen Seite aus durch quantitative Festlegung der Abhängigkeit der Absorptionsbanden von der Konstitution der Verbindungen noch vertiefte Gesetzmäßigkeiten begründen lassen. Von der physikalischen Seite aus wird vielleicht dereinst die rechnerische Beziehung durch Formeln ähnlich wie bei der Molekularrefraktion möglich werden. Solchen Untersuchungen könnte auch für die Farbstoffsynthese ein großer Wert zukommen.

Es wird ferner verständlich, warum gerade die kondensierten aromatischen Kohlenwasserstoffe (Benzol, Naphthalin, Anthracen und die verwandten heterocyclischen Verbindungen) als Mutterstoffe für Farbstoffe fast ausschließlich in Betracht kommen. Sie besitzen dank ihrer Konstitution scharfe Absorptionsbanden im Ultraviolett, und der Eintritt weiterer ungesättigter Gruppen bringt sofort Farbe hervor, weil dadurch die Absorptionsbanden in erster Linie nicht etwa eine Ausdehnung, sondern eine Verschiebung erleiden.

Über die Wirkung der einzelnen Chromophore wie auch über die Versuche, statt der chinoiden Formulierung großer Farbstoffklassen ganzen Komplexen[1]) ungesättigten Charakter, also Chromophoreigenschaften, zuzuweisen, ferner über die Ursache der sog. Halochromiefärbungen wird bei den einzelnen Farbstoffklassen eine Erörterung stattfinden.

Die Messung der Absorption.

Die elektromagnetische Theorie sagt aus, daß das Licht aus elektrischen und magnetischen Kraftfeldern besteht. Beide Kräfte sind

[1]) Georgievics, G. v.: Chemiker-Zeit. 1920, S. 41; Dilthey: Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 53, S. 261. 1920; Kehrmann: Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 54, S. 659. 1921 u. a. m.

zeitlich periodisch und stehen senkrecht zur Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes. Sie sind ferner auch räumlich periodisch, d. h. sie wechseln in einem festen Zeitpunkt periodisch in ihrer Größe. Diese doppelte Periodizität bedingt eine Fortpflanzungsgeschwindigkeit $c = 3 \cdot 10^{10} \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$.

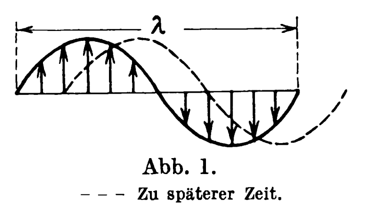


Abb. 1.
– – – Zu späterer Zeit.

Unter Wellenlänge (λ) (Abb. 1) versteht man die Länge der räumlichen Periode, unter Schwingungszeit (T) die Länge der zeitlichen Periode des Lichtes. Die Frequenz (ν) ist die Zahl der Schwingungen in der Zeiteinheit $\nu = \frac{1}{T}$. Zwischen diesen Größen besteht die Beziehung $\lambda = \frac{c}{\nu}$.

Die Anzahl der Wellen auf der Strecke 1 cm ist $\nu = \frac{1}{\lambda}$ und heißt Wellenzahl (λ in cm). Diese Bezeichnung ist in der neuzeitlichen Spektroskopie allgemein eingeführt.

Als Einheit für die Wellenlänge λ wird die Ångström-Einheit $= 10^{-8}$ cm (Å.-E.) angewandt. Ist z. B. die Wellenlänge der roten Wasserstofflinie $H_\alpha = 0{,}0006563$ mm, so ist sie in Ångström-Einheiten 6563 Å.-E., in μ (tausendstel Millimeter) ausgedrückt 0,6563 μ, in $\mu\mu$ (millionstel Millimeter) 656,3 $\mu\mu$. Mit Rücksicht auf den Gebrauch in physikalischen Arbeiten schlägt V. Henri vor, statt der λ-Werte die Werte von $\nu \cdot 10^{-12}$ in die Kurventafeln einzutragen.

In den im folgenden gegebenen Beispielen von Absorptionskurven ist statt der Abhängigkeit von der Wellenlänge die Abhängigkeit von der Wellenzahl oder von der Schwingungszahl benutzt. Hartley, der einen Teil der Methoden geschaffen hatte, gebrauchte statt der oben genannten Wellenzahl pro cm die Wellenzahl pro mm, d. h. $\frac{1}{\lambda\ \text{mm}}$ statt $\frac{1}{\lambda\ \text{cm}}$.

So ist z. B.:

Wellenlänge (λ) . . . . für 300 $\mu\mu$ = 3000 Å.-E.,

Wellenzahl pro cm . . . . $= \frac{1}{3000 \cdot 10^{-8}} = 33333{,}33$,
auch reziproke Ångström-Einheit genannt (r. Å.-E.)

Wellenzahl pro mm . . . . $= \frac{1}{3000 \cdot 10^{-7}} = 3333{,}33$,

Schwingungszahl . . . . $= \frac{3 \cdot 10^{10}}{3000 \cdot 10^{-8}} = 10^{15}$.

Die Aufgabe ist nun, zu messen, welcher Bruchteil des Lichtes bestimmter Wellenlänge oder Farbe unter gleichen Versuchsbedingungen absorbiert wird.

Die Hypothese von Lambert besagt hierzu, daß beim Durchgang von Licht bestimmter Wellenlänge durch eine Schicht jedes Schichtelement die Intensität um den gleichen Betrag schwächt.

Dann erleidet Licht von der Intensität J beim Durchgang durch ein Schichtelement dx eine Schwächung dJ oder

$$dJ = -KJ\,dx .$$

K kann nur von der chemischen Natur der Substanz und von der Wellenlänge des betreffenden Lichtes abhängig sein.

Integriert man diese Gleichung zwischen den Grenzen $x = 0$, wo $J = J_0$ ist und $x = d$, wo der Wert $= J$ einzusetzen ist, so ergibt sich

$$+\int_{x=0}^{x=d} \frac{dJ}{J} = -\int_{x=0}^{x=d} K\,dx ,$$

daraus

$$\ln J - \ln J_0 = -K d ,$$

$$\ln \frac{J}{J_0} = -K d ; \qquad \frac{J}{J_0} = e^{-kd} ; \qquad J = J_0 e^{-kd} .$$

J_0 ist dann die Intensität des einfallenden, J die des austretenden Lichtes, d die Dicke der durchstrahlten Schicht, e die Basis der natürlichen Logarithmen. Je größer K, um so geringer braucht die Schichtdicke d zu sein, damit die Intensität des eindringenden Lichtes um einen bestimmten Bruchteil abnimmt.

Das Reziproke der Größe des Weges, mit dem die einfallende Intensität im Medium auf $\frac{1}{10}$ des Wertes abnimmt, wird nach Bunsen und Roscoe der Extinktionskoeffizient genannt. Setzt man in der Gleichung $J = J_0 \cdot e^{-kd}$ nun $e^{-k} = a$, also $J = J_0 a^d$, und nennt den Extinktionskoeffizienten α, so ergibt sich aus der Definition $\alpha = \frac{1}{d}$ und der obigen Gleichung

$$\tfrac{1}{10} J_0 = J_0 a^{\frac{1}{\alpha}} \qquad \text{oder} \qquad \tfrac{1}{10} = a^{\frac{1}{\alpha}}$$

und durch Potenzieren

$$a = 10^{-\alpha} , \qquad \text{also} \qquad J = J_0 10^{-\alpha d} .$$

Dieser Wert (α) heißt Absorptionskonstante.

Läßt man nun die Schichtdicke unverändert und ändert statt dessen die Konzentration der Lösung, so kann man nach Beer die Annahme machen, daß die Schwächung des eintretenden Lichtes in jedem Schichtelement der Intensität J und der Konzentration c proportional ist.

Nimmt man Lösungen von der Konzentration c_1 und c_2 und ermittelt, daß bei den Schichtdicken d_1 für c_1 und d_2 für c_2 die Lichtschwächung, welche in dem Verhältnis $\frac{J}{J_0}$ ausgedrückt ist, die gleiche ist, so ergibt sich $c_1 d_1 = c_2 d_2$. Die Schichtdicken müssen umgekehrt proportional den Konzentrationen sein, damit die Lösungen gleich stark absorbieren (Beersches Gesetz).

Die Gültigkeit dieses Gesetzes muß im einzelnen Fall durch den Versuch bewiesen werden. Sie versagt, wenn das Lösungsmittel mit dem zu untersuchenden Stoff chemisch in Reaktion tritt. Übrigens

ist noch der Einfluß der Temperatur auszuschalten. Berücksichtigt man auch die Konzentration, so erhält man aus dem Ansatz

$$dJ = -KcJdx$$

genau wie oben durch Integration und Umformung die Formel

$$J = J_0 \cdot 10^{-\varepsilon c d},$$

wo c die Konzentration in Grammolen pro Liter ist und ε dann als die molare Absorptionskonstante bezeichnet wird.

Die Untersuchung wird nun so ausgeführt, daß man entweder den Extinktionskoeffizienten bestimmt oder die Änderung der ε-Werte mit der Wellenlänge mißt, indem man durch Änderung der Schichtdicken bzw. der Konzentration die Grenzen der Absorption über das Spektrum feststellt.

Zur unmittelbaren Bestimmung des Extinktionskoeffizienten vergleicht man die Intensität einer Lichtquelle, welche durch die zu untersuchende Lösung gegangen ist, mit der Intensität der gleichen Lichtquelle, welche man meßbar schwächen kann. Stellt man auf gleiche Helligkeit ein, so gelingt es, den Extinktionskoeffizienten zu berechnen. Die Schwächung geschieht durch meßbare Veränderung der Spaltteile (Rauchglas-Keile) oder besser auch polarisierende Vorrichtungen. Durch Ermittelung der Extinktionskoeffizienten für eine größere Anzahl von Wellenlängen erhält man einen genauen Aufschluß über die von der Lösung bewirkte Lichtschwächung innerhalb der benutzten Spektralgebiete. Zur Untersuchung auch des ultravioletten Teils des Spektrums dient ferner eine Methode von Konrad Schäfer[1]), welche darauf beruht, daß man zwei Lichtquellen, von denen die eine ein Zehntel so stark wie die andere ist — die erstere durch das Lösungsmittel — die zweite durch die im Lösungsmittel aufgelöste Substanz schickt und auf der photographischen Platte die Stellen gleicher Schwärzung bei bekannter Expositionsdauer mißt, wobei man nach einer von Schwarzschild angegebenen Formel aus der — verschiedenen — Expositionsdauer die Intensitäten berechnen kann.

Die zweite, ursprünglich von Hartley-Baly[2]) ausgearbeitete Methode liefert für die verschiedenen Schichtdicken nur angenäherte Werte, welche sich nach dem Beerschen Gesetz auf eine bestimmte Konzentration umrechnen lassen. Je geringer die Schichtdicke ist, um die Grenze der Absorption eintreten zu lassen, um so stärker ist die Absorption an dem betreffenden Punkt des Spektrums.

Für die Ausführung der Messung bedient man sich eines Spektralapparates, dessen wesentlichster Teil ein Prisma ist, welches zur Zerlegung der anzuwendenden Lichtquelle in Strahlenbündel dient. Man erhält bei Anwendung weißen Lichtes dann das bekannte spektrale Spaltlicht. Durch eine angebrachte Skala kann man die Lage der einzelnen Spektralgebiete bestimmen.

Bessere Ergebnisse erzielt man durch Verwendung von Spektrographen, bei welchen photographische Aufnahmen der absorbierenden

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chemie Bd. 32, S. 25ff. 1920.

[2]) Journ. of the chem. soc. (London) Bd. 47, S. 685. 1885.

Gebiete gemacht werden. Man eicht die Apparate durch Festlegen bekannter Wellenlängen als Eichungslinien und wertet dann die Skala oder die Platte danach aus. Um verschiedene Schichtdicken herstellen zu können, benutzt man ein Gefäß aus zwei ineinanderschiebbaren, mit Glas- oder Quarzplatten verschließbaren Glas- bzw. Quarzröhren und Vorratsbehälter, die ohne weiteres verschiedene Schichtdicken herzustellen gestatten. Als Lichtquelle wird Auer- oder Nernstlicht gewählt für Beobachtungen im Ultraviolett Eisenlichtbogen; für photographische Messungen muß die Belichtungszeit in Vorversuchen ermittelt werden[1]).

Zur graphischen Darstellung nach Hartley (Abb. 2 und 3)

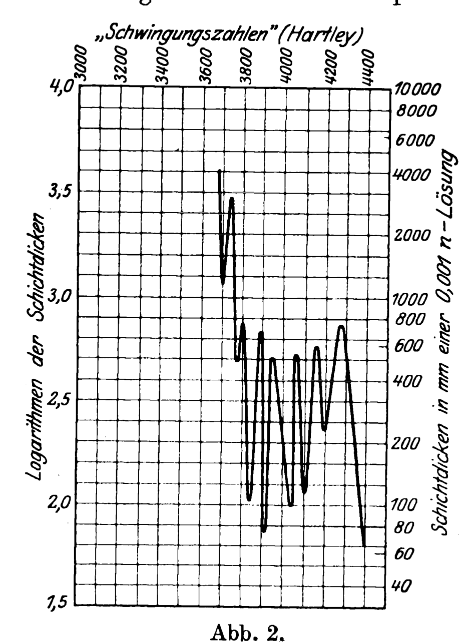


Abb. 2.

Benzol (nach Baly) entnommen aus Ley.

7 Banden 1) 3691—3730 (r. Å.-E.)
2) 3820—3848 „
3) 3915—3935 „
4) 4005—4024 „
5) 4103—4117 „
6) 4204—4209 „
7) 4266—4292 „

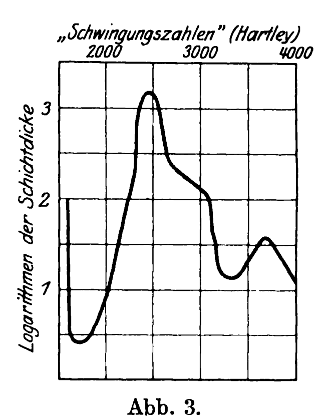


Abb. 3.

Krystallviolett (entnommen aus W. Schlenk: Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 47, S. 1677. 1914).

verwendet man nun ein Koordinatensystem, in welchem man als Abszissen die Wellenzahlen pro mm, von Hartley „Schwingungszahlen" genannt, für die Grenzen der Absorption aufträgt, als Koordinaten die Logarithmen der Schichtdicken in mm bezogen auf die verdünnteste Lösung. Man wählt die Logarithmen, um auf engeren Raum ein möglichst großes Gebiet von Schichtdicken übersehen zu können. Jeder Punkt, an welchem in der Kurve ein Ab- und Wiederaufsteigen derselben eintritt, ist ein solcher, an welchem für das benachbarte Gebiet die stärkste Absorption vorhanden ist, hier liegt also ein Absorptionsstreifen. Aus der mehr oder minder großen Steilheit des Ab- und Aufstieges der Kurve läßt sich schließen, ob das Band scharf oder verwaschen ist.

[1]) Die Methoden können zur Farbstoffanalyse Verwendung finden. Vgl. J. Formánek und E. Grandmougin: s. Literaturübersicht.

Der Nachteil der Methode von Hartley-Baly ist, daß sie nur Ergebnisse liefert, die mehr qualitativen Wert besitzen, weil diese Untersuchung, wie J. Bielecki und V. Henri[1]) anführen, gewöhnlich mit Eisenbogen oder Eisenfunken vorgenommen wird, d. h. mit einer Lichtquelle, welche von der Schwingungszahl 4300 ab sehr schwache Linien enthält. Dabei wird oft noch die Dicke der Schicht zu groß genommen, so daß das schwache ultraviolette Ende des Spektrums durch das Lösungsmittel allein noch mehr abgeschwächt wird. Daraus entsteht die Täuschung, als ob die Absorption da stärker wäre, wo sie im Gegenteil immer mehr sinkt.

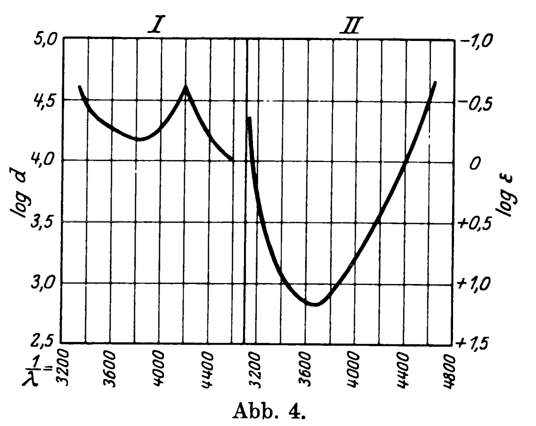


Abb. 4.

Durchlässigkeitskurve des Acetons nach Baly und Desch.

Richtigé Durchlässigkeitskurve des Acetons nach J. Bielecki u. V. Henri: Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 46, S. 3628. 1913.

Konrad Schäfer weist ebenfalls darauf hin, daß die Unterschiede der Intensitäten der Emissionsspektra der Lichtquelle und der spezifischen Eigenschaften der Trockenplatten zu Fehlschlüssen Anlaß gegeben haben. Henri[1]) bestimmt deshalb die Absorption nach folgender Weise: Er photographiert eine große Anzahl konstanter Eisencadmiumfunkenspektra bei bekannter Schichtdicke nach dem Durchgang durch den absorbierenden gelösten Stoff und bei wechselnder Expositionsdauer auf ein und derselben Platte neben solchen, welche nur das Lösungsmittel bei verschiedener Schichtdicke durchdrungen haben. Auf der photographischen Platte werden sodann Punkte gleicher Schwärzung verglichen. Die Berechnung ist ähnlich wie bei dem oben beschriebenen Verfahren von K. Schäfer, welches zeitlich später veröffentlicht wurde. Auf diese Weise gewinnt man quantitative Messungen, die sich wesentlich von den Messungen der Hartleyschen Methode unterscheiden, wie die Kurvenbilder (Abb. 4 und 5)

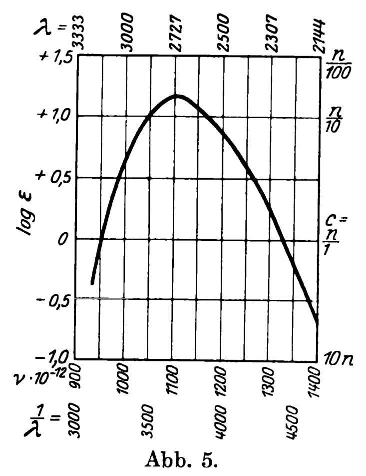


Abb. 5.

Maximum bei $\lambda = 2706$.
Aceton nach J. Bielecki und V. Henri: Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 46, 3635. 1913.

[1]) Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 45, S. 2819. 1912; Bd. 46, S. 1304, 2596, 3627, 3650. 1913; Physikal. Zeitschr. Bd. 14, S. 55. 1913.

zeigen. Henri trägt im Einklang mit den Forderungen der physikalischen Forschung als Abzsisse die Werte $v \cdot 10^{-12}$, als Ordinate die Logarithmen der molekularen Absorptionskonstante ε auf.

Ebenso hat Weigert[1]) eine neue Methode — vorläufig nur für das sichtbare Spektralgebiet — ausgearbeitet, die das Absorptionsspektrum einer bekannten Substanz benutzt und die Wellenlänge aufsucht, bei welcher die unbekannte Substanz die gleiche Absorption zeigt. Sie ist daher im Gegensatz zu den vorher geschilderten als eine relative Methode zu bezeichnen. Endlich hat v. Halban[2]) eine Methode zur Messung der Lichtabsorption in Lösungen mit Hilfe photoelektrischer Zellen angegeben.

Die Beziehungen zwischen farbigen Verbindungen und Textilfasern.

Das Verhalten farbiger Verbindungen in Lösung gegen Faserstoffe jeder Art ist einmal bedingt durch die Eigenschaften der Faser selbst. Man unterscheidet tierische und pflanzliche Fasern. Zu den ersteren rechnet man Seide und Wolle, zu den letzteren Baumwolle, Leinen, Hanf, Jute, Ramie, Papier und Kunstseide. Die tierischen Fasern sind Eiweißverbindungen, welche wahrscheinlich die Eigenschaft von Aminosäuren von Natur besitzen oder erst durch unbekannte, während des Färbevorganges hervorgerufene Veränderungen annehmen können. Aminosäuren zeichnen sich durch amphoteren Charakter aus. Also könnten tierische Fasern mit basischen und sauren farbigen Stoffen salzartige Verbindungen eingehen. Danach dürfte man annehmen, daß der Färbevorgang auf rein chemischer Wechselwirkung ruht. Manche Beobachtungen sprechen aber dagegen. Es besteht deshalb die Möglichkeit, daß auch physikalische Kräfte in Frage kommen, sei es Oberflächenanziehung (Adsorption) gelöster Stoffe oder Entstehen einer sog. festen Lösung in der Faser (Absorption) oder beide zugleich.

Bei den pflanzlichen Fasern, welche aus Cellulose bestehen, tritt mit basischen[3]) und sauren[4]) (ausschließlich der sog. substantiven) Farbstoffen keine dauerhafte Färbung ein. Dies scheint zwar mit Rücksicht auf die Konstitution der pflanzlichen Faser für die chemische Färbetheorie zu sprechen, die eben angedeutete Tatsache, daß aber saure Farbstoffe bestimmter Konstitution auf Baumwolle „direkt“ ziehen, läßt auch hier eine einheitliche Auffassung nicht zu. Auch ist darauf hinzuweisen, daß auf z. B. mit Metallsalzen getränkter Baumwolle beim Ausfärben beständige „Farblacke“ entstehen (s. w. unten). Endlich ändert die Mercerisation der Baumwolle, d. h. eine Behandlung mit Natronlauge, den Farbton, eine Beobachtung, welche chemisch wie physikalisch gedeutet werden kann.

Somit lassen sich Färbevorgänge als chemische (Salzbildung) und als physikalische (Adsorption an der Oberfläche oder Absorption, d. h.

[1]) Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 49, S. 1496. 1914.

[2]) Zeitschr. f. physikal. Chem. Bd. 96, S. 214. 1920.

[3]) Unter basischen Farbstoffen versteht man — meist mit Mineralsäuren gebildete — Salze von Farbstoffbasen.

[4]) Unter sauren Farbstoffen versteht man — meist Natrium- — Salze von Farbstoffsäuren.

Lösung in der Faser) auffassen; es ist nicht möglich, sie durch eine einzige Theorie zu erklären, womit der Streit zwischen physikalischer und chemischer Färbetheorie beendet ist.

Als wichtige Regel ist zu merken, daß Wolle gegen verdünnte Säuren verhältnismäßig unempfindlich ist, während Alkalien zerstörend wirken, Baumwolle verhält sich umgekehrt.

Betrachtet man die Färbevorgänge im einzelnen, so kommt für die Wolle das Färben mit sauren oder basischen Farbstoffen in Betracht. Saure Farbstoffe färbt man unter Zusatz von freier Säure, basische in neutralem oder höchstens schwach saurem Bade. Für die Baumwolle kommen saure Farbstoffe besonderer Konstitution in Frage, welche man substantive oder direktziehende nennt und in neutralem oder schwach alkalischem Bade auffärbt.

Man kennt aber noch andere Methoden, als eine der wichtigsten die der Beizenfärbung, welche sowohl für Wolle wie für Baumwolle Anwendung findet. Eine große Anzahl von Farbstoffen besitzt nämlich die Eigenschaft, auf der Faser mit Metalloxyden wie auch Gerbstoffen und Ölen farbige, und zwar färberisch sehr wertvolle „Metallacke“ zu bilden. Zu diesem Zweck kann man z. B. entweder die Faser zuerst mit leicht dissoziierenden Metallsalzen behandeln und dann durch Anfärben im Farbstoffbad die Bildung des Metallackes erfolgen lassen oder erst den Farbstoff im Bade aufziehen lassen und dann durch Nachbehandlung mit Metallsalzen den gleichen Vorgang eintreten lassen. Eine dritte Möglichkeit ist, die Faser der gleichzeitigen Einwirkung von Metallsalzen und Farbstofflösungen in einem Bade auszusetzen. Diese letztere recht einfache Färbeweise ist in jüngster Zeit in Aufnahme gekommen.

Über die Bedingungen, welche an die Konstitution einer chemischen Verbindung zu stellen sind, wenn ihr die Eigenschaft zukommen soll, mit Metalloxyden beständige auf der Faser haftende salzartige Verbindungen zu liefern, d. h. also beizenziehend zu sein, hatten zuerst C. Liebermann und St. v. Kostanecki die sog. „Beizenregel“ aufgestellt. Sie ging von einem Sonderfall, den Oxyanthrachinonen, aus und gab an, daß nur solche Oxyanthrachinone Beizenfarbstoffe seien, welche zwei orthoständige Hydroxylgruppen enthalten, wie z. B. das Alizarin:

OH
CO
—OH
CO

Später hat v. Kostanecki gezeigt, daß auch andere Anordnungen von Atomgruppen beizenziehende Eigenschaften vermitteln. Die Beizenregel von Liebermann und v. Kostanecki läßt sich heute nicht mehr völlig aufrechterhalten, dagegen ist aber A. Werner[1]) zu einer befriedigenden allgemeinen Erklärung des Beizenvorganges gekommen.

[1]) Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 41, S. 1062. 1908.

Aufbauend auf eine Arbeit von L. Tschugaeff[1]) hat er die Feststellung gemacht, daß innere Komplexsalze etwa von der Konstitution des Glykokollkupfers:

$$\begin{matrix} CH_2-NH_2 & & NH_2-CH_2 \\ | & \gt Cu \lt & | \\ CO\ —O & & O—CO \end{matrix}$$

welche also nicht oder nur schwer ionisierbar sind, einerseits große Beständigkeit, andererseits je nach der Natur der koordinativ verketteten Gruppen verschiedene Farbe zeigen, ferner durch Schwerlöslichkeit oder Unlöslichkeit in Wasser ausgezeichnet sind. War diese Auffassung richtig, dann mußten alle organischen Verbindungsklassen, die innere Komplexsalze bilden können, auch beizenziehende Eigenschaften haben, wenn sie auch natürlich keine technisch wertvollen Farbstoffe sind. Tatsächlich hat Werner dies an einer Reihe von Beispielen bewiesen; beizenziehende Farbstoffe sind daher konstitutionell dadurch gekennzeichnet, daß sich eine salzbildende und eine zur Erzeugung einer koordinativen Bindung mit dem Metallatom befähigte Gruppe in solcher Stellung befinden, daß ein inneres Komplexsalz[2]) entstehen kann.

Eine andere färberische Klasse umfaßt die Entwicklungsfarbstoffe. Bei dieser erfolgt die Bildung des Farbstoffes aus den Komponenten auf der Faser. Man tränkt die Faser (es kommt fast nur Baumwolle in Betracht) mit der einen Komponente und entwickelt mit der zweiten den Farbstoff in meist ganz unlöslicher Form und ausgezeichnet feiner Verteilung. Immer sind es bekannte chemische Vorgänge (Oxydation, Kupplung von Diazoverbindungen mit Komponenten, Kondensation usw.), welche billig und bequem auszuführen sind, wie die starke Verwendung solcher Methoden (Anilinschwarz, p-Nitranilinrot, Griesheimer Rot) zeigt.

Endlich wäre noch die Färbeweise der Küpenfarbstoffe zu besprechen, zu welcher die Methoden zur Färbung der Schwefelfarbstoffe zu rechnen sind. Hatte man ursprünglich nur auf Schönheit und Glanz der Farben gesehen, so kommt in neuerer Zeit immer mehr das Bestreben zur Geltung, möglichst echt, d. h. beständig gegen zerstörende Einflüsse aller Art zu färben. Man verwendet zu diesem Zwecke farbige unlösliche Verbindungen, welche durch Reduktionsmittel, und zwar für Schwefelfarbstoffe mit Schwefelnatrium, für Küpenfarbstoffe mit Hydrosulfit, leicht in wasserlösliche Verbindungen übergehen, tränkt die Faser mit dieser Lösung, zu welcher sie eine Verwandtschaft besitzen muß, und läßt durch Oxydation meist mittels Luftsauerstoffs die farbige unlösliche Verbindung auf der Faser entstehen, wodurch man äußerst beständige Färbungen erhält. Über die Gruppen, welche bei Küpenfarbstoffen eine Verwandtschaft des Reduktionsproduktes zur Faser verbürgen, lassen sich keine scharf umrissenen Angaben machen.

---

[1]) Journ. f. prakt. Chemie (2) Bd. 75, S. 88. 1907.

[2]) Vgl. auch hierzu die Arbeiten von P. Pfeiffer: Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 44, S. 2653. 1911; Liebigs Ann. d. Chem. Bd. 398, S. 137. 1913; R. Scholl: Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 52, S. 565. 1919.

Schwefelfarbstoffe kommen nur für Baumwolle in Betracht, Küpenfarbstoffe für beide Arten von Fasern.

So kann man die Farbstoffe auf Grund ihres färberischen Verhaltens in folgende Klassen einteilen:

I. basische Farbstoffe;
II. saure Farbstoffe;
III. auf Baumwolle direktziehende Farbstoffe;
IV. Beizenfarbstoffe;
V. Entwicklungsfarbstoffe;
VI. Küpenfarbstoffe.

Die Ausfärbungen werden in der Weise hergestellt, daß man auf das Gewicht der Faser (lose Wolle oder Baumwolle, Garn, Stückware) berechnete Farbstoffmengen nimmt und ebenso die Zusätze bemißt. Die Art und Dauer der Erhitzung oder Behandlung mit der Lösung wird nach der Erfahrung ermittelt. Im Zeugdruck gehen im wesentlichen die gleichen Vorgänge vor sich. Er bezweckt nicht die gleichmäßige Ausfärbung der Faser, sondern die Erzielung farbiger Muster auf derselben.

Die Widerstandskraft der mit den Farbstoffen erzeugten Färbungen gegen Luft, Licht, Wetter, Wind, Wäsche, Walke, Straßenstaub, Schweiß, Säure und Alkali bezeichnet man als Echtheit. Man ermittelt diese Echtheiten nach erfahrungsmäßig festgestellten Methoden[1]). Häufig läßt sich jedoch aus der Konstitution des Farbstoffes eine Vorhersage in bezug auf diese Punkte machen. Bei der Lichtechtheit hat man gefunden, daß es sich um eine Wechselwirkung zwischen der chemisch nicht unwirksamen Faser und dem Farbstoff handelt, wobei Oxydations- und Reduktionsvorgänge in Betracht kommen. Aus diesem Grunde kann die Licht- und auch jede andere Echtheit für den gleichen Farbstoff je nach der Art der Faser verschieden sein. Die Farbentheorie von Ostwald hat für die Chemie der Farbstoffe nur die Bedeutung, daß mit ihr eine Festlegung (Normung) der Farbtöne erfolgen kann.

Die Farbstoffe werden ferner, abgesehen von ihrer Verwendung zum Zwecke der Färbung von Wolle, Baumwolle und Seide, auch als Anstrich-, Buch- und Steindruckfarben, endlich zum Färben von Leder, Holz, Papier, Kunstseide und anderen Faserstoffen jeder Art, wie auch für Nahrungsmittel, Tinte, Schuhcreme usw. in weitestgehendem Maßstabe angewandt. Auch auf die Anwendung der Farbstoffe in der Heilkunde[2]) (Pathologie und Therapie) sei hingewiesen. Über die Eignung der Farbstoffe für bestimmte Zwecke wird bei der Besprechung der einzelnen Farbstoffklassen Näheres zu sagen sein.

Die deutsche Farbstoffindustrie.

Die Gründung der deutschen Fabriken fällt in die Jahre um 1860; noch auf der Londoner Weltausstellung von 1862 waren unter 13 Preis-

[1]) Vgl. hierzu Chemiker-Zeit. Bd. 38, S. 154. 1914: Bericht der Echtheitskommission des Vereins deutscher Chemiker.

[2]) Merck, E.: Wissenschaftl. Abhandlungen Nr. 37, Anilinfarben in der Therapie.

trägern 8 englische und französische Firmen. Um diese Zeit wurden in Deutschland fabrikatorische Versuche gemacht, aber die Wiege dieser Industrie stand in England und Frankreich. Die weiteren Erfolge sind aber fast ausschließlich nicht nur von *deutschen* Forschern geleistet, sondern auch von den *deutschen* Teerfarbstoffabriken ausgebeutet worden. Die Gründe, weshalb bis vor dem Weltkriege die deutsche Teerfarbstoffindustrie eine unbestrittene Machtstellung am Weltmarkt einnahm, liegen darin, daß die chemische Forschung in Deutschland rechtzeitig die wissenschaftliche Bearbeitung der Chemie der Farbstoffe in Angriff nahm und sich durch eine enge Verbindung zu den Fabriken, welche in großzügigster Weise selbst für wissenschaftliche Arbeitsstätten im eigenen Hause sorgten, stets neue Befruchtung zuführte und heute noch zuführt. Bleibt auch manche wertvolle Einzelheit, die in den Fabriken gefunden wird, unveröffentlicht, so ist doch jede Bedeutung besitzende Entdeckung im Verein mit Forschern von Ruf aufgeklärt und in ihrem Wesen erfaßt worden. Der Vorsprung, welcher auf diese Weise erzielt worden ist, ward durch eine glänzende Fabriksgliederung und eine kaufmännische Vertretung gesichert, welche ihre Fäden über die ganze Welt spann.

Als weiterer Gesichtspunkt kommt die hervorragende Eignung des deutschen Arbeiters mit seinem Gehorsam, seiner Pünktlichkeit und seinem Pflichtbewußtsein, Eigenschaften, welche durch die allgemeine Wehrpflicht entwickelt wurden, in Betracht.

Nicht wenig hat zu diesen Erfolgen aber auch die zweckmäßige deutsche Patentgesetzgebung beigetragen, welche für chemische Erzeugnisse nur ein Verfahrens-, kein Stoffpatent kennt, so daß nicht durch einen engherzigen Schutz auf einen Stoff die ganze Forschung auf Verbesserung von Darstellungsmethoden lahmgelegt ist. Die wichtigsten deutschen Fabriken[1]), welche sich in einer Interessengemeinschaft zusammengeschlossen haben, sind:

- Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin . . (A)
- Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. . . . . (B)
- Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Werk Oehler in Offenbach a. M., Hauptsitz Frankfurt a. M. . (Gr-E)
- Chemische Fabriken vorm. Weiler-ter-Meer in Ürdingen a. Rh. . . . . (t-M)
- Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Leverkusen a. Rh. . . . . (By)
- Farbwerk Mühlheim a. M. vorm. A. Leonhard & Co. in Mühlheim a. M. (im Besitz der Firma L. Cassella & Co. in Frankfurt a. M.). . . . . (L)
- Farbwerke vorm. Meister Lucius u. Brüning in Hoechst a. M. . . . . (M)
- Kalle & Co., A.-G., in Biebrich a. Rh.. . . . . . . (K)
- Leopold Cassella und Co., G. m. b. H., in Frankfurt a. M.. (C)

In der Schweiz niedergelassen sind u. a.:

- Anilin- und Extraktfabriken vorm. Joh. Rud. Geigy in Basel . . . . (Gy)

[1]) Umfassende Zusammenstellung aller Fabriken in *Schultz*: Farbstofftabellen.

Chemische Fabrik vorm. Sandoz in Basel . . . . (S)
Farbwerke vorm. Durand, Huguenin & Co. in Basel . . (D. H)
Gesellschaft für chemische Industrie, A.-G., in Basel. (G)

Die in Einklammerung angegebenen Zeichen werden des weiteren abkürzungsweise verwandt.

Die Farbstoffe werden im Handel in einer Fabrikmarke geliefert, welche sich stets gleichbleibt, so daß der Färber mit gleichen Mengen immer gleiche Farbtöne erzielt. Dies wird dadurch erreicht, daß bei der Darstellung stärker ausfallende Erzeugnisse mit Zusätzen (Kochsalz, Glaubersalz) abgeschwächt, schwächere mit stärkeren Erzeugnissen aufgebessert werden. Die Buchstabenbezeichnungen hinter dem Farbstoffnamen nehmen häufig auf den Farbton Bezug, so bedeutet Blau R, 2 R, 3 R ... rotstichige Blaus, G. ist die Abkürzung für gelbstichig, B. für blaustichig. Die Bezeichnung W. deutet auf Wollfarbstoffe, H. W. auf Halbwollfarbstoffe, S. auf das Vorhandensein einer Sulfogruppe oder einer Bisulfitverbindung.

An technischer Bedeutung haben die basischen Farbstoffe infolge höherer Ansprüche an Licht- und Waschechtheit, trotz klarer und lebhafter Farbtöne, im letzten Jahrzehnt sehr verloren. Groß ist das Bedürfnis nach sauren Wollfarbstoffen und nach Baumwolle direkt färbenden Azo- und Schwefelfarbstoffen, welche für viele Verwendungsgebiete genügende Echtheit besitzen. Größeren Ansprüchen dienen die Beizenfarbstoffe und endlich die Küpenfarbstoffe, die trotz verhältnismäßig hohen Preises mehr und mehr an Bedeutung gewinnen.

Der Verkaufswert der jährlichen Erzeugung an Teerfarbstoffen war vor dem Kriege für Deutschland mit 250 Millionen Mark anzusetzen. Etwa 70% aller Farbstoffe dienen zur Herstellung von Schwarz, etwa 15% von Blau und der Rest verteilt sich auf die übrigen Farbtöne.

Der Steinkohlenteer und die Zwischenprodukte.

Der Rohstoff für alle künstlichen Farbstoffe ist der Steinkohlenteer. Er bildet sich bei der trockenen Destillation der Kohle unter Luftabschluß. Anfänglich als Nebenprodukt bei der Leuchtgasfabrikation erhalten, wird er heute außer bei dieser vorwiegend auf den (den Kohlenzechen angeschlossenen) Kokereien im größten Maßstabe gewonnen. Die in Deutschland erzeugte Menge betrug **1913** 1,4 Mill. Tonnen Teer.

Zu diesem Zwecke wird die Kohle in Tonretorten unter Luftabschluß erhitzt, wobei sie in Koks übergeht, während Ammoniak, Schwefelwasserstoff, Teer und Gas (Leuchtgas bzw. Kokereigas) entweichen. Aus den Gasen können Benzol und seine Homologen durch Absorption herausgewaschen werden. Der Teer bildet eine dickflüssige schwarze Masse vom spez. Gewicht 1,1—1,25, welche in den Teerdestillationen nach fast vollständiger Entfernung des obenauf schwimmenden Ammoniakwassers einer Destillation unterworfen wird, wobei man die Destillate nach ihrem spezifischen Gewicht getrennt auffängt. Es werden folgende Fraktionen gewonnen:

	Spez. Gewicht	Siedepunkt	Ausbeute
I. Leichtöl	0,91—0,99	80—170°	2,5— 6%
II. Mittelöl	1,0 —1,02	170—250°	10 —12%
III. Schweröl	1,03—1,05	250—300°	8 —10%
IV. Anthracenöl	1,06—1,11	300—400°	18 —20%

Als Rückstand bleibt Pech zurück (50—60%). Durch weitere Fraktionierung, z. T. auch durch Anwendung chemischer Trennungs- und Reinigungsverfahren[1]) (Ausziehen der Phenole durch Natronlauge und der Pyridinbasen durch verdünnte Schwefelsäure, Behandlung mit konz. Schwefelsäure zur Entfernung der ungesättigten Verbindungen durch Verharzung oder Polymerisation, wobei neben wertlosen Abfällen z. T. auch wertvolle Harze, wie z. B. Cumaronharz, gewonnen werden), lassen sich folgende wichtige Verbindungen erhalten:

Aus dem Leichtöl: Benzol, Toluol, Xylole, Cumol, Phenol, Pyridinbasen und daneben schon Naphthalin.

Aus dem Mittelöl: Naphthalin, Phenol und Kresole.

Aus dem Schwer- und Anthracenöl: Naphthalin, Anthracen, Acenaphthen, Carbazol und Chinolinbasen.

Der Gehalt des Teers an diesen wichtigen Ausgangsstoffen ist im Durchschnitt etwa:

Benzol	0,6 —0,8 %
Toluol	0,2 —0,3 %
Xylole	0,1 —0,2 %
Phenole	0,3 —0,7 %
Kresole	0,5 —0,8 %
Naphthalin	3,0 —8,0 %
Carbazol	0,25—0,30%
Pyridinbasen	0,05—0,10%
Anthracen	0,4 —0,5 %

Die abfallenden Anteile finden vielfache gewerbliche Anwendung (Heizöle, Motorenöle, Waschöle für Benzolwäscher, Imprägnieröle, ferner neuerdings Teerfettöle, hergestellt durch längeres Erhitzen hochsiedender Anthracenöle mit oder ohne Anwendung von Druck).

Damit sind aber nur die wichtigsten Stoffe genannt, welche im Steinkohlenteer enthalten sind. Die wissenschaftliche Durchforschung hat bis jetzt mehr als 100 chemische Verbindungen feststellen können, und es werden immer noch neue gefunden.

Die auf Seite 22 folgende Tafel[2]) zeigt die im Steinkohlenteer vorkommenden Verbindungen.

Für die Bildung dieser Verbindungen bei der trockenen Destillation der Steinkohle liegen zwei Möglichkeiten vor. Man kann einmal annehmen, daß die Kohle, welche nach neueren Vorstellungen aus hochmolekularen, verwickelt zusammengesetzten Verbindungen besteht, zunächst bei der trockenen Destillation Zersetzungsprodukte der aliphatischen Reihe liefert, welche unter Einwirkung der hohen Temperatur

[1]) Die Abscheidung von Kohlenwasserstoffen und heterocyclischen Verbindungen mit reaktionsfähiger Methylengruppe ist durch Schmelzen mit Natrium möglich (Fluoren, Inden).

[2]) Mit freundlicher Erlaubnis aus A. Spilker, O. Dittmer und R. Weißgerber: „Kokerei und Teerprodukte der Steinkohle". Halle: W. Knapp. 1920.

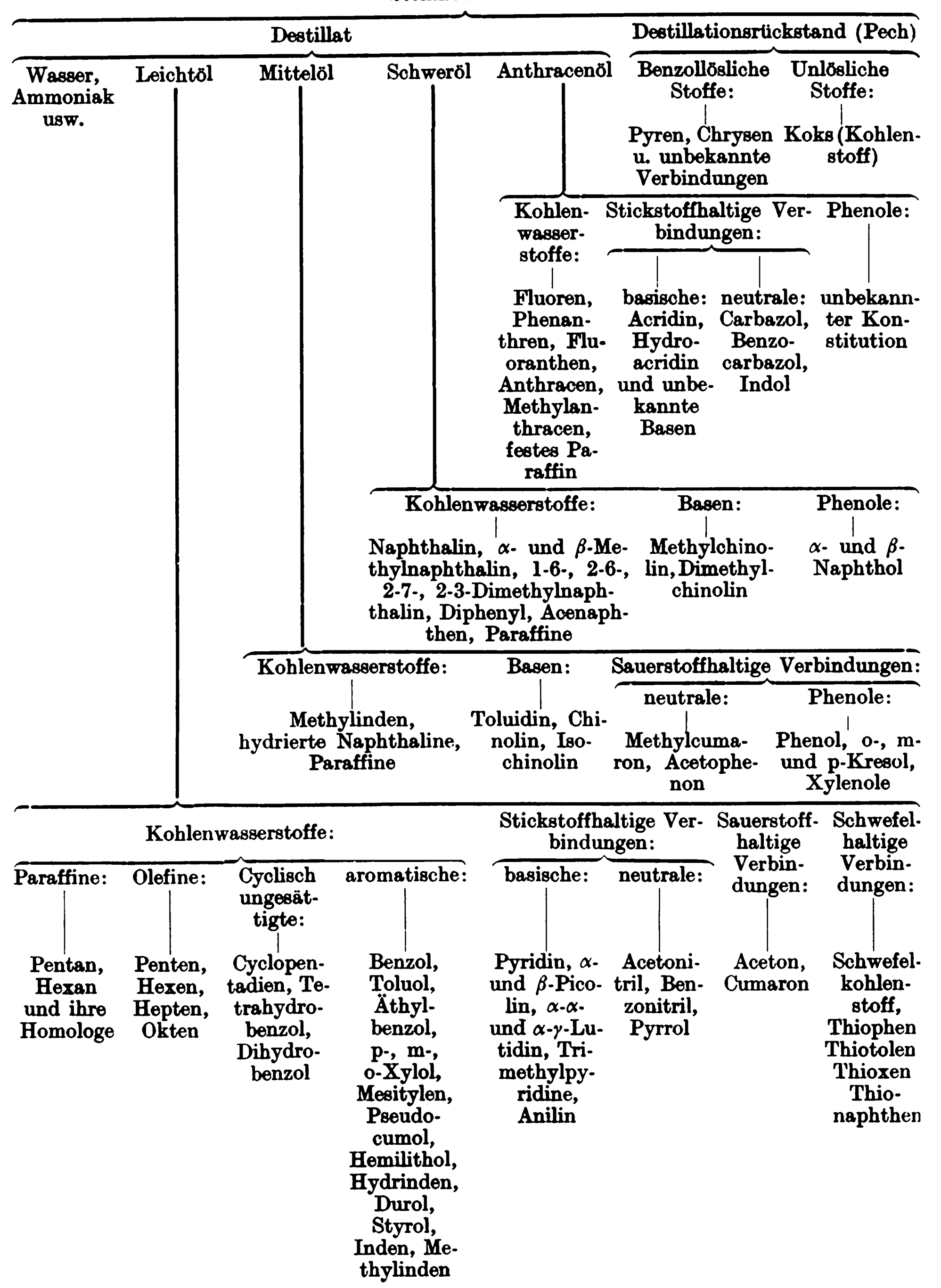
in die genannten aromatischen Verbindungen übergehen (Polymerisation).

Beweise hierfür schienen durch die von Berthelot ausgeführten grundlegenden Arbeiten gegeben, wonach aus Acetylen beim Durchleiten durch glühende Röhren viele im Steinkohlenteer vorhandenen Kohlenwasserstoffe erhalten wurden. Neuerdings sind diese Arbeiten von R. Meyer unter Benutzung von elektrischen Röhrenöfen bei einem Temperaturoptimum von 600—800° wieder aufgenommen worden, wobei beim Durchleiten einer Mischung von Acetylen und Wasserstoff fast alle im Steinkohlenteer aufgefundenen Verbindungen nachgewiesen wurden.

Eine andere Annahme wäre die, daß in der Kohle die aromatischen Stoffe in Form ganz oder teilweise hydrierter Verbindungen, welche man sich zu größeren Komplexen, sei es in polymerer Form oder auf andere Weise, vereinigt denken muß, bereits vorgebildet vorhanden sind und beim Erhitzen zu einfacheren Molekülen aufgespalten werden.

Hierfür sprechen die Versuche Piktets, dem es glückte, durch Ausziehen aus der Kohle, allerdings in verschwindender Menge, hydrierte aromatische Kohlenwasserstoffe zu erhalten. Dazu kommt, daß es demselben Forscher sowie Wheeler, ferner Börnstein, Fr. Fischer und Gluud und anderen gelang, durch Verkokung der Kohle bei niederer Temperatur (400—500°) einen Teer zu erhalten, welcher als eine Vorstufe (Primärteer) des Kokereiteers angesehen werden kann und in der Tat bei Überhitzung (bei Temperaturen von 700—1000°) in den Kokereiteer übergeht. Dieser Teer, den man heute auch als Tieftemperatur- oder Urteer bezeichnet, enthält neben reichlichen Mengen von Phenolen (30—50% Phenol, Kresole, Xylenole und höhere Homologe) Kohlenwasserstoffe, unter welchen neben aromatischen Verbindungen auch Paraffine (10—15%), hydrierte aromatische Kohlenwasserstoffe und ungesättigte Verbindungen in reichlichen Mengen auftreten. Unterschiede gegen den Kokereiteer zeigen sich aber auch in der Verteilung der einzelnen Stoffe. So findet sich Benzol meist nur in geringer Menge vor, ferner treten Naphthalin und Anthracen nur in Spuren auf, dagegen herrschen die methylierten Homologen des Benzols und Naphthalins bei weitem vor (wahrscheinlich auch die methylierten Phenanthrene und Anthracene). Die Paraffine gehören anscheinend ausschließlich der normalen Grenzreihe an. Unter den ungesättigten Verbindungen sind Olefine mit offenen Ketten, daneben aber auch homologe Indene und Cumarone nachgewiesen worden.

Endlich sind als Begleitstoffe noch aliphatische Ketone sowie Mercaptane und andere unbekannte Schwefelverbindungen vorhanden, schließlich auch geringe Mengen aromatischer Basen, darunter auffallend viel primäre. Die Bildung der aromatischen Verbindungen des Kokereiteers hätte man sich dann nach dem heutigen Stande der Forschung im wesentlichen durch Dehydrierung und Entmethylierung, teilweise auch (nach F. Fischer und H. Schrader) durch Reduktion der Phenole vorzustellen. Letzterem Vorgang, der übrigens auch in Abwesenheit von Wasserstoff durch die sog. „Krackung" bei Phenolen möglich ist, würde ein Teil des Benzols und seiner Homologen seine


Steinkohlenteer.
Destillat
Destillationsrückstand (Pech)
Wasser, Ammoniak usw.
Leichtöl
Mittelöl
Schweröl
Anthracenöl
Benzollösliche Stoffe:
Unlösliche Stoffe:
Pyren, Chrysen u. unbekannte Verbindungen
Koks (Kohlenstoff)
Kohlenwasserstoffe:
Stickstoffhaltige Verbindungen:
Phenole:
Fluoren, Phenanthren, Fluoranthen, Anthracen, Methylanthracen, festes Paraffin
basische: Acridin, Hydroacridin und unbekannte Basen
neutrale: Carbazol, Benzocarbazol, Indol
unbekannter Konstitution
Kohlenwasserstoffe:
Basen:
Phenole:
Naphthalin, α- und β-Methylnaphthalin, 1-6-, 2-6-, 2-7-, 2-3-Dimethylnaphthalin, Diphenyl, Acenaphthen, Paraffine
Methylchinolin, Dimethylchinolin
α- und β-Naphthol
Kohlenwasserstoffe:
Basen:
Sauerstoffhaltige Verbindungen:
neutrale:
Phenole:
Methylinden, hydrierte Naphthaline, Paraffine
Toluidin, Chinolin, Isochinolin
Methylcumaron, Acetophenon
Phenol, o-, m- und p-Kresol, Xylenole
Kohlenwasserstoffe:
Stickstoffhaltige Verbindungen:
Sauerstoffhaltige Verbindungen:
Schwefelhaltige Verbindungen:
Paraffine:
Olefine:
Cyclisch ungesättigte:
aromatische:
basische:
neutrale:
Pentan, Hexan und ihre Homologe
Penten, Hexen, Hepten, Okten
Cyclopentadien, Tetrahydrobenzol, Dihydrobenzol
Benzol, Toluol, Äthylbenzol, p-, m-, o-Xylol, Mesitylen, Pseudocumol, Hemilithol, Hydrinden, Durol, Styrol, Inden, Methylinden
Pyridin, α- und β-Picolin, α-α- und α-γ-Lutidin, Trimethylpyridine, Anilin
Acetonitril, Benzonitril, Pyrrol
Aceton, Cumaron
Schwefelkohlenstoff, Thiophen Thiotolen Thioxen Thionaphthen

Entstehung verdanken. Die Paraffine sowie ein Teil der Olefine dürften bei den Verkokungstemperaturen praktisch restlos vergast werden.

Aus dem Gesagten erhellt, daß Temperatur, Ladegröße der Retorten und Druck sowie Zusammensetzung der Kohle einen wesentlichen Einfluß auf die Menge und Art der einzelnen entstehenden Verbindungen haben müssen, Erwägungen, welche durch jahrzehntelange Beobachtung vollauf bestätigt worden sind.

Die wichtigsten für die Farbstoffindustrie in Frage kommenden Handelsmarken der Teerindustrie sind:

Benzol 90%, Reinbenzol, Reintoluol, Reinxylol, Rohnaphthalinpreßgut, Reinnaphthalin, Acenaphthen 90%, Carbazol 90%, Anthracen 40–60% und Phenol 39–40%.

Aus den so erhaltenen Ausgangsstoffen können die Zwischenprodukte durch eine Anzahl Umsetzungen, welche sich im wesentlichen für alle Verbindungen gleichbleiben, dargestellt werden.

Hierzu dienen hauptsächlich:

1. Die Nitrierung, d. h. die Behandlung mit Salpetersäure zwecks Einführung der Nitrogruppe (NO_2). Durch Veränderung der Stärke der Salpetersäure, der Temperatur und durch Zugabe der wasserbindenden Schwefelsäure wird die Ausführung den Eigenschaften der einzelnen Verbindungen angepaßt.

$$C_6H_6 + HNO_3 = C_6H_5NO_2 + H_2O \, .$$

2. Die Aminierung (in den meisten Fällen durch Reduktion der Nitroverbindungen erreicht).

$$C_6H_5NO_2 + 3\,H_2 = C_6H_5NH_2 + 2\,H_2O \, .$$

3. Die Sulfierung, d. i. die Einführung der Gruppe SO_3H durch Behandeln mit Schwefelsäure, deren Konzentration zusammen mit der Temperatur und Dauer der Einwirkung durch die Eigenschaften der zu sulfurierenden Verbindung bestimmt wird.

$$C_6H_6 + H_2SO_4 = C_6H_5SO_3H + H_2O \, .$$

4. Die Alkalischmelze zur Umwandlung der nach 3. gebildeten Sulfosäuren in Phenole.

$$C_6H_5SO_3H + NaOH = C_6H_5OH + NaHSO_3 \, .$$

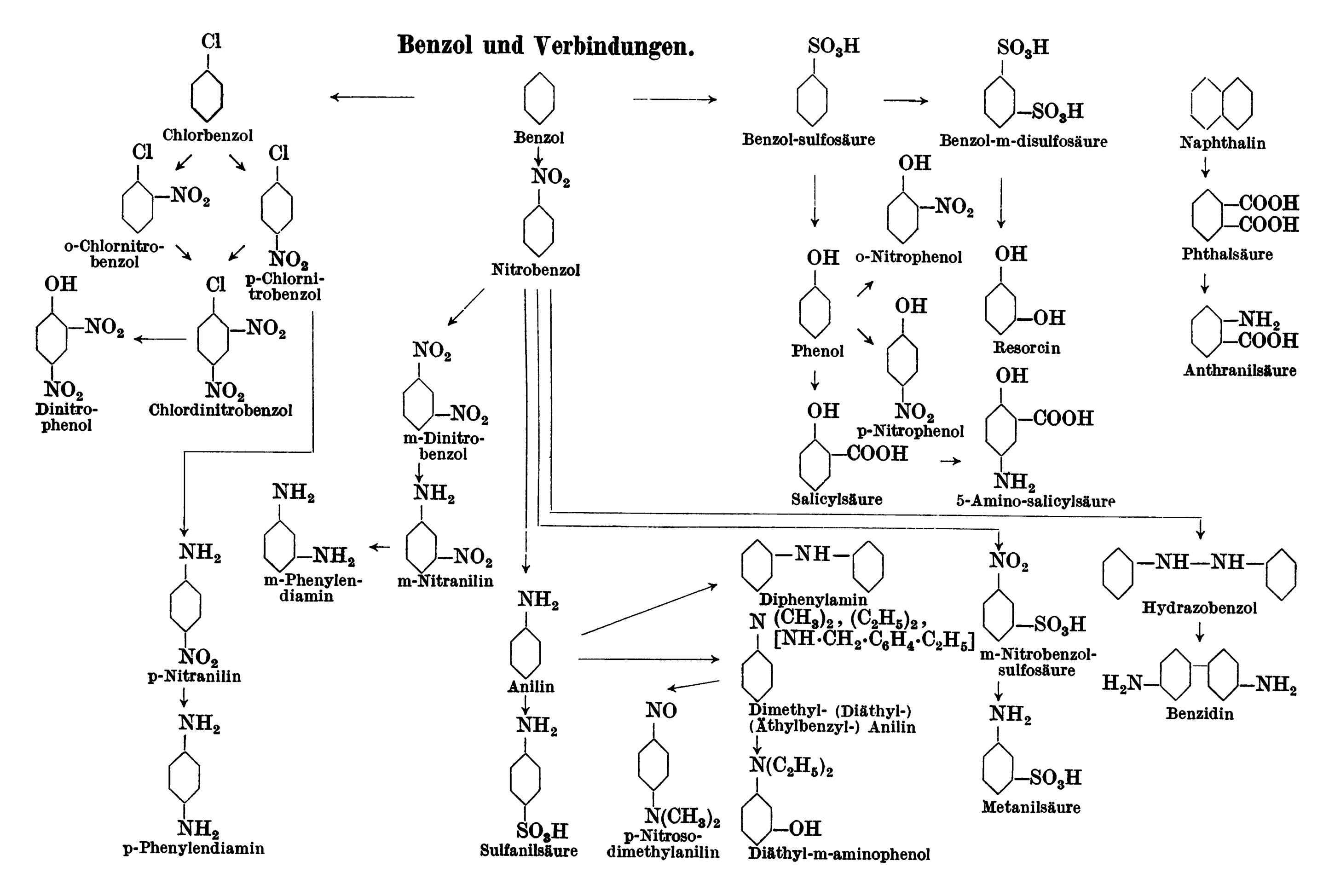
5. Die Einführung von Halogen durch unmittelbare Chlorierung usw. oder durch Diazotierung der Aminoverbindungen und Verkochen der diazotierten Base bei Gegenwart von Halogenkupfersalzen.

$$C_6H_6 + Cl_2 = C_6H_5Cl + HCl,$$

$$C_6H_5NH_2 \rightarrow C_6H_5{-}N{=}N{-}Cl \rightarrow C_6H_5Cl \, .$$

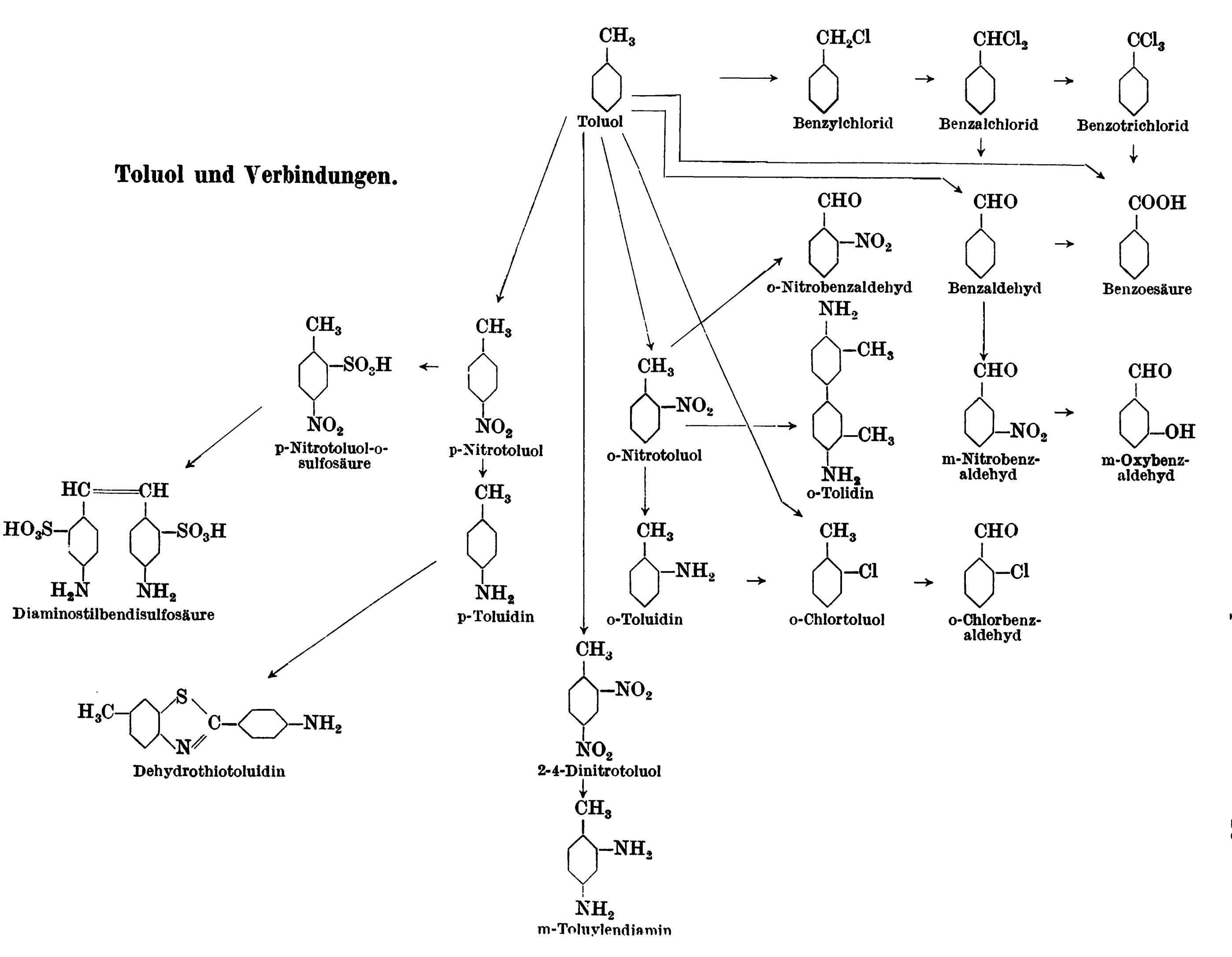
Auf den folgenden Tabellen sind die vom Benzol, Toluol und Naphthalin sich ableitenden wichstigsten Verbindungen[1]) zusammengestellt, die aus Anthracen gewonnenen sind mit Rücksicht darauf, daß sie z. T. schon Farbstoffe sind, im Abschnitt „Anthrachinonfarbstoffe“ behandelt.

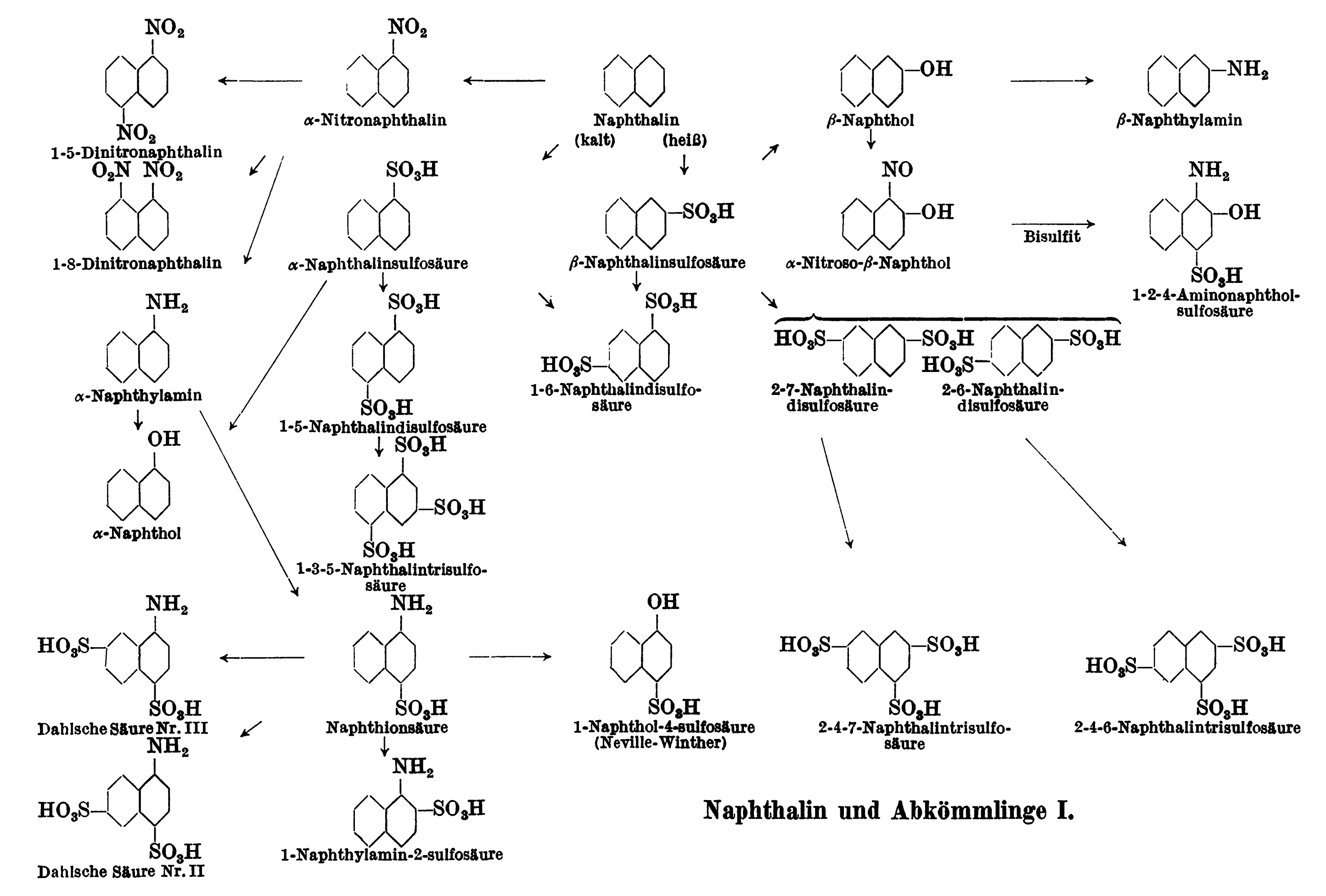
[1]) Eine gute Zusammenstellung der Zwischenprodukte der Teerfarbenindustrie findet sich in Herzogs „Chemische Technologie der organischen Verbindungen“ (Heidelberg 1912) von P. Friedländer; ihr sind auch die folgenden Tabellen nachgebildet.



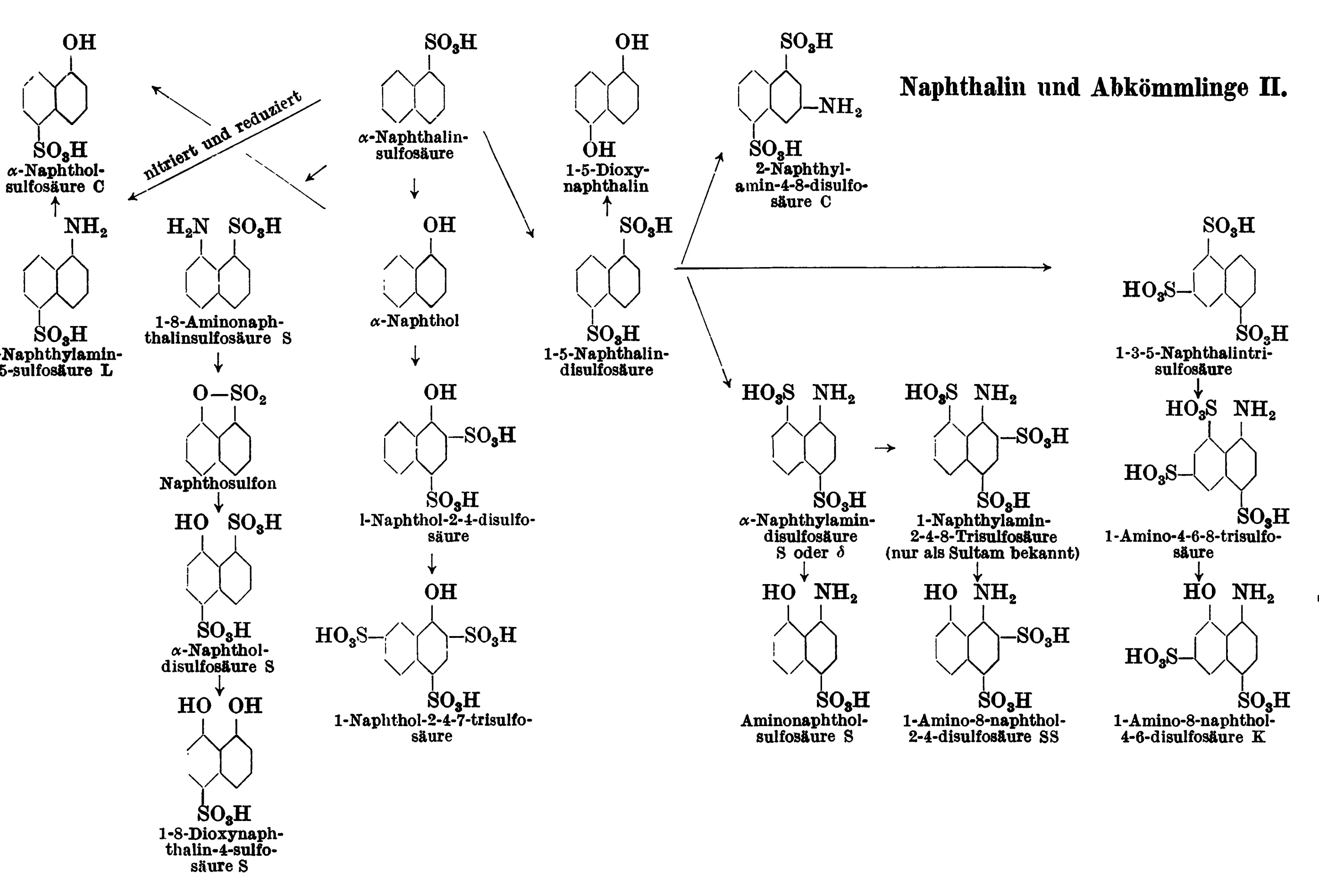
Benzol und Verbindungen.
Benzol
Nitrobenzol
Chlorbenzol
o-Chlornitrobenzol
p-Chlornitrobenzol
Chlordinitrobenzol
Dinitrophenol
m-Dinitrobenzol
m-Nitranilin
m-Phenylendiamin
p-Nitranilin
p-Phenylendiamin
Anilin
Sulfanilsäure
p-Nitrosodimethylanilin
Diphenylamin
Dimethyl- (Diäthyl-) (Äthylbenzyl-) Anilin
Diäthyl-m-aminophenol
m-Nitrobenzolsulfosäure
Metanilsäure
Hydrazobenzol
Benzidin
Benzol-sulfosäure
Benzol-m-disulfosäure
Phenol
o-Nitrophenol
p-Nitrophenol
Salicylsäure
5-Amino-salicylsäure
Resorcin
Naphthalin
Phthalsäure
Anthranilsäure

Toluol und Verbindungen.





Naphthalin und Abkömmlinge I.


Naphthalin und Abkömmlinge II.
α-Naphthalinsulfosäure
nitriert und reduziert
α-Naphtholsulfosäure C
1-Naphthylamin-5-sulfosäure L
1-8-Aminonaphthalinsulfosäure S
Naphthosulfon
α-Naphtholdisulfosäure S
1-8-Dioxynaphthalin-4-sulfosäure S
α-Naphthol
1-Naphthol-2-4-disulfosäure
1-Naphthol-2-4-7-trisulfosäure
1-5-Dioxynaphthalin
1-5-Naphthalindisulfosäure
2-Naphthylamin-4-8-disulfosäure C
α-Naphthylamindisulfosäure S oder δ
Aminonaphtholsulfosäure S
1-Naphthylamin-2-4-8-Trisulfosäure (nur als Sultam bekannt)
1-Amino-8-naphthol-2-4-disulfosäure SS
1-3-5-Naphthalintrisulfosäure
1-Amino-4-6-8-trisulfosäure
1-Amino-8-naphthol-4-6-disulfosäure K

Naphthalin und Abkömmlinge III.

2-Amino-8-naphthol-3-6-disulfosäure 2 R

2-Naphthylamin-3-6-8-trisulfosäure

2-Naphthol-3-6-8-trisulfosäure

Amino-R-Säure

2-3-Aminonaphthol-6-sulfosäure R

Amino-G-Säure

2-Naphthol-6-8-disulfosäure G

2-Naphthol-3-6-disulfosäure R

2-8-Aminonaphtholsulfosäure γ

Croceinsäure

Schaeffersche Säure

2-Naphthylamin-6-sulfosäure (Brönner)

2-5-Aminonaphthol-7-sulfosäure J

hohe Temp.

Badische Säure

niedrige Temp.

Dahlsche Säure

1-Naphthylamin-6-(oder 7)sulfosäure (Cleve)

β-Naphthol

β-Naphthylamin

β-Naphthalinsulfosäure

α-Naphthol-3-8-disulfosäure ε

1-Naphthol-3-6-disulfosäure (Rudolf Guercke)

2-Naphthol-3-7-disulfosäure F

2-Naphthol-7-sulfosäure F

2-7-Dioxynaphthalin

1-8-Aminonaphthol-3-6-disulfosäure H

Chromotropsäure

Besonderer Teil.

Nitrofarbstoffe.

Konstitution und Bedeutung. Die Einführung der Nitrogruppe in den Benzolkern verschiebt die Absorption nach dem sichtbaren Teil des Spektrums. Das farblose Benzol geht in das schwach gelbe Nitrobenzol über, Nitronaphthalin ist gelb; aber erst mit dem Eintritt auxochromer Gruppen in das Molekül gelangt man zu färberisch brauchbaren Verbindungen, und zwar finden nur solche nitrierte Phenole, welche die Nitrogruppe zur Hydroxylgruppe in o-Stellung angeordnet haben, Anwendung.

Die naheliegende Annahme, daß den o-Nitrophenolen die tautomere Konstitution

O
‖
=N⟨O / OH

zukomme, ist nicht unbedingt notwendig, wenn auch Hantzsch[1]) aus Silbersalzen der Nitrophenole mit Halogenalkylen in geringer Menge sehr leicht dissoziierbare Äther erhielt, welche im Gegensatz zu den Isomeren farbig waren.

Die technische Bedeutung der ganzen Farbstoffgruppe liegt in den rein gelben Färbungen, wobei man allerdings den Nachteil mit in den Kauf nehmen muß, daß alle Nitrofarbstoffe auf der tierischen Faser nur sehr geringe Echtheit besitzen. Durch das Licht scheint allmählich eine Reduktion der Nitrogruppe zur Azoxy- —N=N— (mit =O am zweiten N) oder zur Azogruppe —N=N— einzutreten, was zur Bräunung der Färbung führt.

Einzelne Farbstoffe. 2-4-6-Trinitrophenol (Pikrinsäure)

OH
O_2N—⬡—NO_2
NO_2

Die Pikrinsäure ist der am frühesten angewandte, künstliche organische Farbstoff, 1771 von Woulfe aus Indigo durch Einwirkung von Salpetersäure erhalten. 1842 erkannte Laurent ihre Konstitution und gewann sie aus Phenol. Eine bessere Bildungsweise wurde in der Einwirkung von Salpetersäure auf o- und p-Phenolsulfosäure gefunden, welche die Sulfogruppe und die entsprechenden Wasserstoffatome bei der Einwirkung von Salpetersäure gegen die Nitrogruppe leichter austauschen als das Phenol die Wasserstoffatome.

$$C_6H_4(OH)(SO_3H) + 3\,HNO_3 = C_6H_2(OH)(NO_2)_3 + H_2SO_4 + 2\,H_2O\,.$$

Die Verwendung der Pikrinsäure als saurer Woll- und Seidenfarbstoff hat wegen der schlechten Licht- und Waschechtheit der Färbungen

[1]) Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 39, S. 1073. 1906; Bd. 40, S. 330. 1907; Bd. 45, S. 85. 1912.

sehr nachgelassen, ihre Bedeutung liegt heute auf dem Gebiete der Sprengstofftechnik.

Viktoriaorange (Safransurrogat) ist ein Gemisch von Natronsalzen von o- und p-Dinitrokresol,

CH_3 O_2N— —NO_2 OH CH_3 O_2N— —OH —NO_2

entstanden durch Behandlung rohen Kresols mit Salpetersäure. Der Farbstoff wurde zum Färben von Nahrungsmitteln benutzt, ist aber seiner Giftigkeit halber heute verboten. Dagegen dient das Kaliumsalz der o-Verbindung als Mittel gegen Raupenschäden in Wäldern und den Hausschwamm (Antinonnin [By]).

Martiusgelb (Naphthylamingelb, Naphthalingelb u. a.)

OH —NO_2 NO_2

Das 2-4-Dinitro-α-naphthol wurde zuerst von Martius durch Einwirkung von Salpetersäure auf α-Diazonaphthalin erhalten, kann aber auch durch unmittelbares Nitrieren von α-Naphthol gewonnen werden. Zur Vermeidung von Oxydationsvorgängen ist es vorteilhafter, zuerst das α-Naphthol durch Einwirkung von Schwefelsäure in die 2-4-Naphthol-disulfosäure zu verwandeln und dann die Sulfogruppen gegen Nitrogruppen vermittels Salpetersäure auszutauschen. Der Farbstoff besitzt im Gegensatz zu der Pikrinsäure keinen bitteren Geschmack und wird zum Färben von Nahrungsmitteln verwandt. Für die Anwendung in der Wollfärberei wirkt die schwere Löslichkeit hinderlich sowie die Eigenschaft, beim Erhitzen (Bügeln) von der gefärbten Faser zu sublimieren. Beides wird vermieden, wenn man eine Sulfogruppe in das Molekül einführt. So erhält man das

Naphtholgelb S (2-4-Dinitro-1-naphthol-7-sulfosäure)

OH HO_3S— —NO_2 NO_2

Es unterscheidet sich von dem Martiusgelb kaum in seinem Farbton und ist der am meisten benutzte Nitrofarbstoff. Da eine unmittelbare Sulfurierung des Martiusgelb nicht durchführbar ist, läßt man die Einwirkung von Schwefelsäure auf α-Naphthol so lange andauern, bis drei Sulfogruppen, davon eine in den zweiten Kern (vorzugsweise in der Stellung 7), eingetreten sind und nitriert dann, wobei zwei Sulfogruppen ersetzt, die dritte in Stellung 7 erhalten bleibt.

Zu teuer sind isomere Dinitronaphthol-sulfosäuren aus 2-Naphthol-8-sulfosäure (Croceingelb) und aus 2-Naphthol-4-8-disulfosäuren. Dasselbe gilt auch von dem Tetranitro-α-naphthol (Heliochrysin [M] — Sonnengold). Weitere Nitrofarbstoffe, die vorübergehend zur Verwendung kamen, sind Palatinorange (B) (Tetranitrodiphenol), Salicylgelb (Nitro-brom-salicylsäure) und Aurantia (Hexanitrodiphenylamin) $HN\langle{C_6H_2(NO_2)_3 \atop C_6H_2(NO_2)_3}$. Von letzterem ist man wegen seiner hautreizenden Wirkung abgekommen.

Die Einwirkungsprodukte von Cyankali auf Nitro- und Dinitrophenole sind von starker Farbe und heißen Purpurate. Bei Dinitrophenolen (nur solche mit den Nitrogruppen in Metastellung zueinander reagieren) ist der Eintritt eines oder zweier Nitrilreste unter Reduktion einer Nitrogruppe zur Nitroso- oder Hydroxylamingruppe festgestellt worden.

Hierher gehört die Isopurpursäure, welche aus Pikrinsäure auf dem gleichen Wege entsteht und der die Konstitution:

$$C_6(OH)(NO_2)(NH(OH))(CN)_2(NO_2)$$

zuerteilt wird.

Das Ammoniaksalz war kurze Zeit als grenat soluble im Handel.

Gute Alkali- und Lichtechtheit und ebensolche Verwandtschaft zur Wollfaser zeigen Nitrofarbstoffe, welche durch Einwirkung von Chlordinitro-benzol auf Amino- und Diaminodiphenyl- oder Phenylnaphthylamino-sulfosäuren entstehen, und zwar gut deckende, aber etwas stumpfe gelbe Färbungen erzeugen.

Als Beispiel sei Amidogelb E (M) genannt:

$$H_3C-C_6H_4-NH-C_6H_3(SO_3H)-NH_2 + Cl-C_6H_3(NO_2)_2 = H_3C-C_6H_4-NH-C_6H_3(SO_3H)-NH-C_6H_3(NO_2)_2$$

Schlußbetrachtung: Eine weitere Mannigfaltigkeit erscheint bei der geringen Anzahl der zur Verfügung stehenden Grundverbindungen schwer möglich und ein künftiger Ausbau der Klasse der Nitrofarbstoffe wenig wahrscheinlich, wenn nicht ganz neue — aber kaum zu erhoffende — Gedankengänge Platz greifen.

Chinonoximfarbstoffe.

(Nitrosofarbstoffe.)

Bildung und Konstitution. Die Einwirkung von salpetriger Säure auf Phenole führt zu den gleichen Verbindungen, welche man aus Chinon mittels Hydroxylamin erhält:

OH + HONO → OH ... NO

↓↑

O ... O + $H_2N \cdot OH$ → O ... $N \cdot OH$

Es liegt hier eine ähnliche Tautomerie vor wie bei den Oxyazoverbindungen und den Chinonhydrazonen (s. d.), so daß aus der Bildung nicht die Konstitution der Verbindungen hervorgeht.

Ein Schluß auf die Konstitution läßt sich aber aus der Farbe ziehen. Die Nitrosophenole sind von schwach gelber Farbe, die Nitrosogruppe dagegen gilt als ein starker Chromophor, der schon beim Eintritt in das Benzol grüne Farbe erteilt.

Somit erscheint es wahrscheinlich, daß in den Verbindungen Chinonoxime vorliegen. Auch die färberische Bedeutung stimmt damit überein. Es finden nämlich nur o-Chinonoxime Verwendung, weil diese fähig sind, mit Metalloxyden (Eisen- oder Chromoxyd) auf der Faser unlösliche farbige Lacke zu bilden, welche nichts anderes als innere Komplexsalze von Chinonoximen sind:

N—O—Me

=O

und eine gewisse Ähnlichkeit mit den Oxyketon-beizenfarbstoffen aufweisen. Auch die gute Wasch- und Lichtechtheit stimmt mit dieser Auffassung überein.

Darstellung. Die o-Chinonoxime stellt man durch Einwirkung von Natriumnitrit auf Phenole bei Gegenwart von Mineralsäuren dar. Während β-Naphthol das färberisch brauchbare α-Nitroso-β-Naphthol bzw. in der tautomeren Form liefert, entsteht aus Phenol nur die wertlose p-Nitrosoverbindung, aus α-Naphthol dagegen ein Gemisch von α-Nitroso-α-Naphthol und des brauchbaren β-Nitroso-α-Naphthol. Mit Eisensalzen bilden die Verbindungen grüne, mit Chromsalzen braune Lacke.

Einzelne Farbstoffe. Solidgrün O (M) (Elsässergrün, Resorcingrün) ist das Dinitroso-resorcin:

O

=N·OH

=O

N·OH

und entsteht aus Resorcin.

Die technisch unwichtigen Gambine erhält man aus α- und β-Naphthol mittels Nitrosierung, und zwar ist Gambin R das β-Nitrosoderivat des α-Naphthol:

O
||
=N·OH

Gambin Y oder Elsässergrün J (Echtdruckgrün [K] Dampfgrün G [B], Viridon F. E [M]) dagegen das Derivat des β-Naphthols:

N·OH
||
=O

Gambin B oder Dioxin

N·OH
||
HO— =O

wird aus 2-7-Dioxynaphthalin erhalten.

Endlich wäre das Naphtholgrün B (C) zu erwähnen. Es wird durch Behandeln von 2-Naphthol-6-sulfosäure mit salpetriger Säure dargestellt, wobei eine Verbindung der Konstitution:

N·OH
||
=O
HO_3S—

entsteht, die mit Eisenchlorid in ein Salz übergeführt wird, in welchem eine komplexe Eisenverbindung anzunehmen ist. Durch die Gegenwart der Sulfogruppe ist sie wasserlöslich und dient als saurer Wollfarbstoff, während alle anderen Farbstoffe dieser Gruppe im Druck Verwendung finden. Auch das Hansagrün (M) gehört in die Klasse der Chinonoximfarbstoffe.

Schlußbetrachtung. Hier erscheint eine Belebung in technischer Hinsicht nicht wahrscheinlich schon mit Rücksicht auf den engen Kreis von Verbindungen, welche der Nitrosierung zugänglich sind.

Azofarbstoffe.

Allgemeine Gesichtspunkte.

Begriffsbestimmung und Bildung. Die Azofarbstoffe enthalten mindestens einmal zwei durch doppelte Bindung miteinander verbundene Stickstoffatome, die sog. Azogruppe —N=N— . Eines der die Azogruppe bildenden Stickstoffatome ist stets mit einem aromatischen Rest verkettet, das zweite Stickstoffatom entweder mit einem zweiten carbocyclischen oder einem heterocyclischen Reste. Durch die Möglichkeit, die verschiedensten Moleküle mit der Azogruppe zu verbinden, ist die große Zahl der Vertreter dieser Gruppe begründet. Die einfachste

Verbindung der aromatischen Reihe, welche die Azogruppe enthält, ist das Azobenzol $C_6H_5-N=N-C_6H_5$, der einfachste Azofarbstoff wird durch Einführung einer Hydroxyl- oder Aminogruppe in das Azobenzol erhalten.

Azoverbindungen entstehen aus Nitro- bzw. Azoxyverbindungen durch gelinde alkalische Reduktion, z. B.:

$$\underset{\text{Nitrobenzol}}{C_6H_5NO_2} \rightarrow \underset{\text{Azoxybenzol}}{C_6H_5-N{=}N(\text{=O})-C_6H_5} \rightarrow \underset{\text{Azobenzol}}{C_6H_5-N=N-C_6H_5}$$

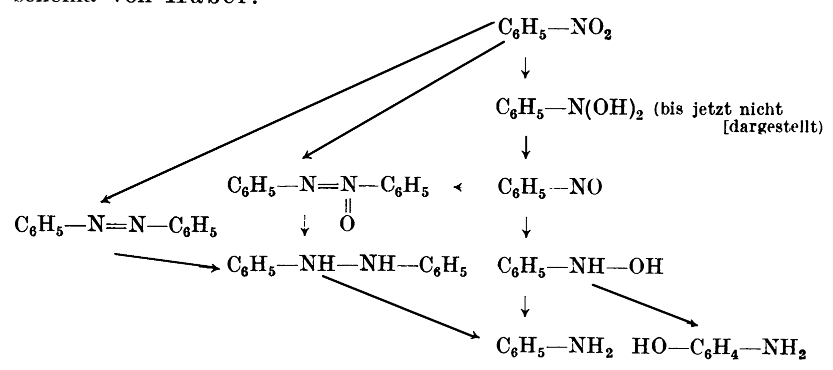
oder aus Aminoverbindungen bzw. Hydrazoverbindungen durch Oxydation, z. B.:

$$\underset{\text{Aminobenzol}}{2\,C_6H_5-NH_2} \rightarrow \underset{\text{Azobenzol}}{C_6H_5-N=N-C_6H_5}$$

$$\underset{\text{Hydrazobenzol}}{C_6H_5-NH-NH-C_6H_5} \rightarrow \underset{\text{Azobenzol}}{C_6H_5-N=N-C_6H_5}\,.$$

Sie erscheinen demnach als ein Glied der bei der Reduktion von Nitroabkömmlingen entstehenden Schar von Verbindungen, welche man je nach Wahl der Versuchsbedingungen erhält.

Diese Beziehungen finden einen guten Ausdruck in dem Reduktionsschema von Haber:



Zur technischen Darstellung von Azofarbstoffen finden jedoch die oben beschriebenen Bildungsweisen keine Anwendung.

Die Methode zur Gewinnung von Azoverbindungen, die allein in großem Maßstabe ausgeübt wird, aber stets zu Oxy- oder Aminoazoverbindungen führt, ist die Vereinigung einer Diazoverbindung mit einem Phenol oder Amin unter Wasseraustritt, welchen Vorgang man Kupplung nennt, z. B.:

$$C_6H_5\cdot N_2\cdot OH + C_6H_5\cdot OH \quad = \quad C_6H_5\cdot N_2\cdot C_6H_4\cdot OH + H_2O$$

$$C_6H_5\cdot N_2\cdot OH + C_6H_5\cdot NH_2 \quad = \quad C_6H_5\cdot N_2\cdot C_6H_4\cdot NH_2 + H_2O\,.$$

Völlig gleiche Verbindungen erhält man durch Einwirkung von Chinonen bzw. Chinoniminen auf Phenylhydrazine, wobei Chinonhydrazone entstehen sollten, z. B.:

$$O=C_6H_4=O + NH_2\cdot NH\cdot C_6H_5 \quad = \quad O=C_6H_4=N\cdot NH\cdot C_6H_5 + H_2O$$

$$NH=C_6H_4=O + NH_2\cdot NH\cdot C_6H_5 \quad = \quad NH=C_6H_4=N\cdot NH\cdot C_6H_5 + H_2O\,.$$

Es liegt hier ein Fall von Tautomerie vor, der noch weiterer Besprechung bedarf. Von technischer Bedeutung ist die zweite Bildungsweise nur für die Darstellung von Tartrazin (s. d.) aus Dioxyweinsäure und Phenylhydrazin-sulfosäure geworden.

Nach der Gleichung für die Bildung von Azofarbstoffen aus diazotierten Aminen einerseits und Phenolen bzw. Aminen andererseits muß also der Ausgangspunkt für die Darstellung eines Azofarbstoffes die Bildung einer Diazoverbindung sein.

Diazoverbindungen. Die Diazoverbindungen bilden daher eine äußerst wichtige Klasse von Zwischenprodukten, welche zuerst durch P. Griess[1]) (1858) erschlossen worden ist.

Läßt man auf Salze primärer aromatischer Amine salpetrige Säure einwirken, so erhält man unter Wasserabspaltung die Diazoniumverbindungen, denen mit Rücksicht auf ihre elektrolytische Leitfähigkeit und ihr kryoskopisches Verhalten eine ammoniumsalzartige Struktur zugeschrieben werden muß:

$$C_6H_5-NH_2 + HCl + HNO_2 = C_6H_5-\underset{\underset{N}{\|}}{N}-Cl + 2H_2O\,.$$

Daher führen diese Verbindungen den Namen Diazoniumsalze.

Durch Silberoxyd lassen sich aus den Diazoniumsalzen die freien Diazoniumhydrate gewinnen, z. B.:

$$C_6H_5-\underset{\underset{N}{\|}}{N}-OH\,,$$

welche sehr unbeständig sind. Leicht tritt darin eine Verschiebung im Sinne von

$$R-\underset{\underset{N}{\|}}{N}-OH$$

nach $R-N=N-OH$ ein.

Nach der fast allgemein angenommenen Auffassung von Hantzsch[2]) sind diese Umwandlungsprodukte z. T. stereoisomer und in drei Formen möglich:

$$\begin{matrix} C_6H_5-N \\ \| \\ NaO-N \end{matrix} \rightleftarrows \begin{matrix} C_6H_5-N \\ \| \\ N-ONa \end{matrix} \rightleftarrows C_6H_5-N\begin{matrix} \diagup NO \\ \diagdown Na \end{matrix}$$

Syndiazotat labil, kuppelt leicht (farblos)	Antidiazotat stabil, kuppelt manchmal nicht, meist schwer (farblos)	Nitrosamin (gelb)

Die leichte Umwandlungsfähigkeit von Diazotaten in die beständigen Nitrosamine ist von Wichtigkeit, weil man von ihr zur Erzeugung von Azofarbstoffen auf der Faser Gebrauch macht (s. Azofarbstoffe auf der Faser). Merkwürdigerweise sind gerade die einfachsten Diazoniumverbindungen, z. B. die des Anilins und Toluidins, überaus zersetzlich, während z. B. solche aus Pikraminsäure, Aminophenyltrimethyl-

---

[1]) Vgl. z. B. Nachruf auf P. Griess von A. W. v. Hofmann, E. Fischer und H. Caro: Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 24, S. 1007. 1891.

[2]) Hantzsch, A. u. G. Reddelien: Die Diazoverbindungen. Berlin: Julius Springer 1921.

ammoniumchlorid, Sulfanilsäure und Naphthionsäure wie auch aus o-Anisidin häufig sehr beständig sind. Immer läßt man die Diazoverbindungen in wäßriger Lösung[1]) entstehen und verarbeitet sie sofort als Diazolösung weiter. Statt gasförmiger salpetriger Säure wendet man stets Natriumnitrit an und läßt eine Lösung dieses Salzes unter Rühren zu der mit Salzsäure bzw. anderer Säure versetzten Lösung oder feinen Aufschlämmung des primären Amines unter mehr oder minder starker Kühlung einlaufen, bis die Anwesenheit freier salpetriger Säure feststellbar ist. Die Schnelligkeit, mit der die Reaktion erfolgt, ist verschieden. Anilin diazotiert sich viel weniger schnell als z. B. Sulfanilsäure.

Endlich ist bei o- und p-Aminophenolen die Möglichkeit der Bildung anhydridartiger Verbindungen gegeben. So muß man bei 1-2- und 2-1-Aminonaphthol-sulfosäuren in Gegenwart von Kupfer- und Zinksalzen und Abwesenheit freier Mineralsäure diazotieren, ohne diesen Zusatz treten Oxydationserscheinungen auf. Bei primären Aminen, welche zwei Aminogruppen besitzen, beeinflussen sich diese je nach ihrer Lage zueinander.

o-Diamine bilden Aziminoverbindungen:

$$C_6H_4(NH_2)_2 \rightarrow C_6H_4{<}^{N}_{NH}{>}N$$

p-Diamine liefern nur schwierig Tetrazoverbindungen; leichter Diazoverbindungen, z. B.:

$$NH_2-C_6H_4-N(Cl)=N$$

m-Diamine lassen sich bei Gegenwart von sehr starker Säure diazotieren, bei Abwesenheit dieser setzt sich entstandene Diazoverbindung sofort mit noch unverändertem Diamin um und bildet einen Farbstoff (z. B. Bismarckbraun). Bei Diaminen, welche die Aminogruppe in verschiedenen Kernen tragen, kann ebenfalls je nach der Stellung der Aminogruppen eine Beeinflussung eintreten.

Benzidin, wie auch seine Homologen, lassen sich diazotieren oder in die Tetrazoverbindung verwandeln, z. B.:

$$\begin{matrix} C_6H_4-NH_2 \\ | \\ C_6H_4-NH_2 \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} C_6H_4-NH_2 \\ | \\ C_6H_4-N_2Cl \end{matrix} \quad \text{oder} \quad \begin{matrix} C_6H_4-N_2Cl \\ | \\ C_6H_4-N_2Cl \end{matrix}$$

In manchen Fällen, in welchen Wechselwirkung stattfindet, kann durch Darstellen einer Monoacetylverbindung des Diamins, Diazotieren, Kuppeln mit dem Phenol bzw. Amin, Abspaltung der Acetylgruppe des neugebildeten Azofarbstoffes und Diazotieren desselben Abhilfe

[1]) Die Diazotierung von schwach basischen hochmolekularen Aminen, z. B. Amino-anthrachinonen, in einer Auflösung von Natriumnitrit in konz. Schwefelsäure und ähnliche Methoden, kommt meist nur für präparative Zwecke in Betracht.

geschaffen werden. o-Aminoazo-verbindungen sind zwar diazotierbar, gehen aber nur eine Art von Diazoamino-verbindungen ein, die sich nicht mehr in Azoverbindungen umlagern.

Endlich können Nitroamine verwandt werden, diese werden diazotiert und gekuppelt; sodann reduziert man im gebildeten Azofarbstoff mit gelinden Reduktionsmitteln die Nitrogruppe, diazotiert von neuem und kuppelt wieder. Die Beschränkung für Aminogruppen in o-Stellung zur Azogruppe gilt natürlich auch hier.

Bildung der Azofarbstoffe aus den Diazoverbindungen. Die Kupplung vollzieht sich unter Ersatz eines Wasserstoffatomes des Phenol- bzw. Aminkerns durch den Rest der Diazoverbindung.

Statt eines Phenols oder Amins finden auch heterocyclische Ringe, wie Pyrazolonderivate, Acetessigsäureanilid usw. Verwendung.

Die mehrmalige Einführung von Azoresten in Phenole und Amine gelingt ebenfalls. Man gelangt so zu Dis-, Tris- und Poly-azofarbstoffen, je nach der Anzahl Azogruppen, welche der Farbstoff nunmehr enthält.

Als gemeinsamer Gesichtspunkt für Phenole und Amine kann festgehalten werden, daß der Eintritt des Azorestes in den Kern in p-Stellung und bei besetzter p-Stellung in die o-Stellung erfolgt. Jedoch gilt dieses Gesetz nur angenähert, da sich meist bei p-Substitution, wenn die o-Stellung unbesetzt ist, auch etwas des isomeren o-Azofarbstoffes bildet. Die Mengen wechseln je nach den Versuchsbedingungen[1]).

Kupplung mit Phenolen. Die Kupplung selbst findet bei den Phenolen im allgemeinen in sodaalkalischer oder ätzalkalischer Lösung statt.

Es ist für das Phenol bezeichnend, daß es mit den verschiedensten Verbindungen leicht in Reaktion tritt. Thiele[2]) hat deshalb die Annahme gemacht, daß Phenol auch als isomeres ungesättigtes Keton[3]) reagieren könne:

Ketoformen Enolform

Danach ist die Frage berechtigt, ob wohl Phenol in der Keto- oder Enolform kuppelt.

Dimroth[4]) hat in einigen Fällen, bei welchen sich die isomeren Keto- und Enolformen darstellen lassen und verhältnismäßig beständig sind, gezeigt, daß allein die Enole kuppelten. Er hat ferner bei gewissen

---

[1]) Gattermann, L. u. H. Liebermann: Liebigs Ann. d. Chem. Bd. 393, S. 198. 1911.

[2]) Liebigs Ann. d. Chem. Bd. 306, S. 122. 1899.

[3]) Vgl. hierzu auch Hinshelwood: Journ. of the chem. soc. (London) Bd. 115, S. 1180. 1919; und K. H. Meyer u. W. E. Elbers: Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 54, S. 337. 1921.

[4]) Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 40, S. 2404. 1907; vgl. auch Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 50, S. 1534. 1917.

Phenolen als Zwischenprodukt[1]) einen Sauerstoffäther erhalten, gemäß der allgemeinen Form:

$$C_6H_5OH + HO{-}N{=}N{-}C_6H_5 \rightarrow C_6H_5{-}O{-}N{=}N\cdot C_6H_5 \rightarrow HO{-}C_6H_4{-}N{=}N\cdot C_6H_5$$

Die von K. H. Meyer[2]) gemachte Beobachtung, daß Phenoläther mit Diazoverbindungen kuppeln, würde nicht unbedingt gegen diese Auffassung sprechen, daß solche Sauerstoffäther allgemein als Zwischenprodukte anzusehen sind, wenn man die Vierwertigkeit des Sauerstoffs in Betracht zieht:

$$C_{10}H_7OCH_3 + OH{-}N{=}N{-}C_6H_5 \rightarrow H_3C{-}O\langle^{OH}_{N=N-C_6H_5}(C_{10}H_7) \rightarrow CH_3O{-}C_{10}H_6{-}N{=}N\cdot C_6H_5$$

Bei näherer Untersuchung des Kupplungsvorganges hat sich übrigens ergeben[3]), daß die Kupplung mit Äthern in vielen Fällen ausbleibt. v. Auwers[4]) fand des weiteren, daß bei Phenoläthern (gekuppelt mit diazotiertem p-Nitranilin in Eisessiglösung) nur solche einkernige Phenoläther kupplungsfähig sind, die in m-Stellung zur Äthergruppe eine Alkylgruppe und ferner eine freie p-Stellung besitzen.

K. H. Meyer hat nun für den Reaktionsverlauf eine andere Auffassung geltend gemacht:

$$H{-}C_6H_4{-}OR + N{:}N\cdot R \,|\, OH = (H,\ N{:}N\cdot R)C_6H_4(OH,\ OR) = N{:}N\cdot R{-}C_6H_4{-}OR + H_2O\,.$$

Nach dieser Vorstellung würden sich die Diazoverbindungen erst an die Doppelbindungen anlagern, welche in ihrer Additionsfähigkeit durch die Gruppen OH und OCH_3 stark gesteigert sind.

v. Auwers fand weiter, daß der β-Naphthol-methyläther imstande ist, bei der Kupplung Methylalkohol abzuspalten, was aber auch neben der K. H. Meyerschen Deutung[5]):

$$R{-}N{=}N\,(H)\,C_{10}H_6(OH)(OCH_3) \rightarrow R{-}N{=}N{-}C_{10}H_6{-}OH + CH_3OH$$

[1]) Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 41, S. 4012. 1908.
[2]) Liebigs Ann. d. Chem. Bd. 398, S. 55, 75. 1913.
[3]) Meyer, K. H.: Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 47, S. 1741. 1914.
[4]) Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 47, S. 1281. 1914; Bd. 48, S. 1716. 1915.
[5]) Vgl. hierzu auch Karrer: Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 48, S. 1403. 1915.

immer noch die folgende zuläßt:

$$C_{10}H_7{-}OCH_3\;(\text{R–N–N}<\text{OH}) \rightarrow C_{10}H_7{-}O\cdot N_2\cdot R + CH_3OH \rightarrow C_{10}H_6(OH){-}N{=}N\cdot R$$

Auch der quantitative Unterschied in der Kupplungsfähigkeit von Phenolen wird bei Annahme primärer Addition an den Sauerstoff verständlich erklärt, weil der schwer beladene Sauerstoff der Alkoxylgruppe weniger Restaffinität übrig hat als der Sauerstoff der Hydroxylgruppe. Die von K. H. Meyer[1]) neuerdings aufgefundene Tatsache, daß ungesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe, z. B. Butadien wie auch sogar aromatische, z. B. Mesitylen, kupplungsfähig sind, zeigt, daß in diesem Falle jedoch allein die Doppelbindungen die Vermittlung der Kupplung übernehmen:

$$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + OH{-}N{=}N{-}R \rightarrow CH_2{=}CH{-}CH(OH){-}CH_2{-}N{=}N{-}R$$
$$\rightarrow CH_2{=}CH{-}CH{=}CH{-}N{=}N{-}R + H_2O.$$

Danach ist jedenfalls eine einheitliche Auffassung des Reaktionsverlaufes nicht statthaft, denn beide Arten erscheinen denkbar.

Zieht man die Theorie der konjugierten Doppelbindungen in Betracht, so ist ferner klar, warum der Eintritt des Azorestes in p-Stellung zur Hydroxylgruppe (1-4-) der begünstigtste ist und weshalb die o-Stellung (1-2-) bei besetzter p-Stellung allein in Frage kommt, während ein Eintritt in die m-Stellung (1-3-) nie beobachtet worden ist. Eine Betrachtung des Benzolringes

(Benzolring mit Stellungen 1, 2, 3, 4)

lehrt nämlich, daß man, vom Substituent (OH) in 1-Stellung ausgehend, die doppelten Bindungen als konjugierte Bindungen auffassen kann, so daß die bei diesen beobachteten Gesetzmäßigkeiten, nämlich Bevorzugung der 1-4- bzw. 1-2-Stellung, auch hier zutreffen. Auch v. Weinbergs[2]) Vorstellungen erklären den Eintritt in p- bzw. o-Stellung. Daß die Doppelbindung wirklich von maßgebendem Einfluß ist, lehrt der Fall des β-Oxy-α-naphthochinons[3]), welches in der Stellung 3 kuppelt, weil eben durch die besondere Konstitution eine Doppelbindung zwischen Stellung 2 und 3 besteht:

$$C_{10}H_5O_2{-}OH + Cl\cdot N_2\cdot C_6H_5 \rightarrow C_{10}H_4O_2(OH){-}N{=}N\cdot C_6H_5.$$

[1]) Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 52, S. 1471. 1919; Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 54, S. 2283. 1921. Die Kupplung des Mesitylen ist mit der Diazoverbindung des Pikramides ausgeführt, auch m-Xylol und Toluol, α-Methylnaphthalin und Anthracen geben mit dieser Diazokomponente Farberscheinungen, Benzol jedoch nicht.

[2]) Kinetische Stereochemie der Kohlenstoff-Verbindungen S. 67 u. ff.

[3]) Kehrmann, F. u. M. Goldenberg: Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 30, S. 2125. 1897.

Lose haftende Gruppen in o-Stellung, wie die Sulfo- und die Carboxylgruppe, werden sogar manchmal bei besetzter p-Stellung durch die Diazogruppe abgespalten und der Eintritt des Azorestes erzwungen[1]).

Bei den Oxyverbindungen des Naphthalins kann bei besetzter p-Stellung (4) und bei besetzter o-Stellung (2) keine Kupplung eintreten, und tatsächlich kuppelt auch 1-Oxy-naphthalin-2-4-disulfosäure nicht mehr:

OH

$-SO_3H$

SO_3H

Als Ausnahmen sind zu verzeichnen, daß bei α-Naphtholsulfosäuren eine in Stellung 3 oder 5 vorhandene Sulfogruppe den Eintritt der Azogruppe in Stellung 4 hindert und nach Stellung 2 lenkt. Die in der Technik verwandten Farbstoffe aus α-Naphthol sind, soweit sie nicht Zwischenprodukte sind, ausschließlich o-Oxy-azofarbstoffe.

Beim β-Naphthol

-OH

ist die p-Stellung zur Hydroxylgruppe besetzt, die β-Derivate kuppeln daher alle in Stellung 1. Als Ausnahme gilt, daß das Vorhandensein einer Sulfogruppe in Stellung 8 die Kupplung in Stellung 1 erschwert. Beim Eintritt von mehreren Azogruppen in die Phenole gelten die gleichen Grundsätze, in das Phenol selbst kann der Eintritt von drei Azogruppen erfolgen:

OH

o o

p

Sind in den Phenolen mehrere Hydroxylgruppen vorhanden, so ist zu beachten, daß 1-2- und 1-4-Dioxybenzol-derivate nur schwierig mit 2 Molekülen Diazoverbindung gekuppelt werden können, 1-3-Benzolderivate dagegen leicht. Von der mehrfachen Kupplungsfähigkeit macht man vielfach bei Naphthalinderivaten Gebrauch, wo zwei Hydroxylgruppen in verschiedenen Kernen stehen.

L. Gattermann[2]) hat neuerdings gezeigt, daß auch den *Substituenten im diazotierten Amin* ein Einfluß auf den Eintritt des Azorestes in p- oder o-Stellung zukommt und daß im allgemeinen negative Substituenten die Kupplung in p-Stellung begünstigen.

---

[1]) Vgl. hierzu K. H. Meyer: Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 54, S. 2269. 1921.

[2]) Liebigs Ann. d. Chem. Bd. 393, S. 198. 1912.

Konstitution der Oxyazofarbstoffe[1]. Die oben schon berührte Frage nach der Konstitution der Oxyazofarbstoffe ist dadurch aufgeworfen worden, weil man aus α-Naphthol und Diazobenzol:

$$C_{10}H_7OH + OH \cdot N_2 \cdot C_6H_5 = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot N_2 \cdot C_6H_5 + H_2O$$

die gleiche Verbindung erhalten hat wie aus α-Naphthochinon und Phenylhydrazin:

$$O{=}C_{10}H_6{=}O + NH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5 = O{=}C_{10}H_6{=}N \cdot NH \cdot C_6H_5 + H_2O$$

Somit läßt sich aus der Darstellung keine Entscheidung zwischen Oxyazoverbindung und Chinonhydrazon treffen.

Man hat nun versucht, die Konstitution durch Prüfung der Löslichkeit der Verbindungen in Alkali zu bestimmen. Es ist bekannt, daß o-Oxyazofarbstoffe in Alkali meist unlöslich sind, während p-Oxyazoverbindungen gelöst werden. Diese Eigenschaft ist von technischer Bedeutung, weil demnach o-Oxyazofarbstoffe gegen Alkali unempfindlicher und daher wertvoller als die p-Oxyazofarbstoffe sind. Für die Lösung der Konstitutionsfrage jedoch kann das Verhalten gegen Alkali nach neueren Erfahrungen nicht herangezogen werden, weil man damit rechnen muß, daß durch Alkali eine Umlagerung in die andere tautomere Form bewirkt werden kann. Ferner sind wahre Phenole bekannt[2], welche in Alkali unlöslich sind (Pseudophenole), endlich sind die o-Oxyazofarbstoffe zum Teil in wäßrigem, meist in alkoholischem Alkali löslich und auch alkylierbar. Man kann sich somit vorstellen, daß auch ohne Konstitutionsänderung die Acidität der Hydroxylgruppe durch o- oder p-Substitution beeinflußt ist. In der Folge ist dann versucht worden, die Frage durch Untersuchung der Spaltstücke zu lösen, wie man sie aus Azofarbstoffen und ihren Substitutionsprodukten durch Reduktion erhalten kann. Es geht dann ein Zerfall an der Azo- bzw. Hydrazongruppe in zwei Teile vor sich. Man hätte bei acylierten Verbindungen für die Hydrazonkonstitution aus

$$O{=}C_6H_4{=}N{-}N(Ac){-}C_6H_5 \rightarrow HO \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 + Ac \cdot HN{-}C_6H_5$$

Aminophenol u. Acylanilid

[1] Zusammenfassende Darstellung in H. Wieland: Die Hydrazine. Stuttgart 1913, S. 154ff.

[2] v. Auwers: Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 28, S. 2888. 1895; Bd. 34, S. 4256. 1901; Bd. 39, S. 3160. 1906; H. Lindemann: Liebigs Ann. d. Chem. Bd. 431, S. 270. 1923.

und für die Azokonstitution aus

$$\underset{\text{(O·Ac)}}{C_6H_4}-N{=}N-C_6H_5 \rightarrow \underset{\substack{\text{acyliertes}\\ \text{Aminophenol}}}{AcO-C_6H_4-NH_2} \;+\; \underset{\text{Anilin}}{H_2N-C_6H_5}$$

erwarten dürfen.

Der Versuch ergab die gleichzeitige Anwesenheit aller vier Spaltstücke. Weitere Untersuchungen führten dann zur Darstellung von Acyl-chinonhydrazonen und Acyl-oxyazoverbindungen, also den acylierten Isomeren, und zwar in der p-Reihe. In der o-Reihe konnte eine derartige Isomerie nicht verwirklicht werden. Aber es ist nicht möglich, hieraus Schlüsse auf die freien Oxyazoverbindungen zu ziehen, weil späterhin die große Beweglichkeit der Acylgruppe in solchen Verbindungen festgestellt worden ist.

Die Betrachtung der Eigenschaften des auf Umwegen dargestellten m-Oxyazobenzols ließ dann eine Lösung erhoffen. Dieses mußte ein Phenol sein, weil man kein m-Chinon für bildungsfähig erachtet. Es ergab sich eine Übereinstimmung der p- und m-Oxyazoverbindungen, jedoch nicht der o-Oxyazoverbindungen. Zwingende Schlüsse hat P. Jacobson[1]) aus diesen Arbeiten nicht ziehen wollen.

Was die o-Oxyazofarbstoffe[2]) anlangt, so kann lediglich aus der Unbeständigkeit acylierter o-Chinonhydrazone geschlossen werden, daß auch freie o-Chinonhydrazone sich sofort in die Oxyazoverbindungen umlagern.

Versuche, die Frage auf physikalisch-chemischem Wege mit Hilfe kryoskopischer und spektralanalytischer Methoden zu lösen, haben zu keinen entscheidenden Ergebnissen geführt. Jedenfalls stehen aber die dort gefundenen Tatsachen in keiner Weise mit der chemischen Forschung in Widerspruch, wonach alle Oxyazofarbstoffe Phenole sind, wenn auch unter besonderen Bedingungen eine oder die andere als labile chinoide Form bestehen kann.

Kupplung mit Aminen. Die Kupplung findet bei Aminen in neutraler oder schwach saurer Lösung statt. Bei Anwendung von Aminen der Benzolreihe, wie Anilin, o-Toluidin und m-Xylidin, beobachtet man die Bildung der Diazoaminoverbindungen, z. B.:

$$C_6H_5-N{=}N-Cl+H-NH-C_6H_5 \;=\; C_6H_5-N{=}N-NH-C_6H_5+HCl.$$

Das Amino-azobenzol $C_6H_5-N=N-C_6H_4\cdot NH_2$ entsteht, wenn man Diazo-aminobenzol mit salzsaurem Anilin erwärmt. Nach den Untersuchungen von K. H. Meyer[3]) handelt es sich hier um keine Umlagerung, sondern um eine in Wettbewerb mit der Kupplung tretende Reaktion. Die Bildung von Amino-azobenzol wird durch die Einwirkung von Diazo-aminobenzol selbst oder rückgebildetem Diazoniumchlorid auf Anilin bewirkt.

---

[1]) Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 36, S. 4093. 1903.
[2]) v. Auwers: Liebigs Ann. d. Chem. Bd. 360, S. 11. 1908.
[3]) Meyer, K. H.: Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 54, S. 2268. 1923.

Andere primäre Amine, wie m-Toluidin, p-Xylidin, Aminokresyläther, α-Naphthylamin sowie dessen 6- und 7-Monosulfosäure bilden unmittelbar Aminoazoverbindungen. Monoalkylierte Amine bilden ebenfalls Diazo-aminoverbindungen, dagegen dialkylierte Amine nicht mehr; diese kuppeln unter sofortigem Eintritt des Azorestes in den Kern des Amins.

Auch über diesen Kupplungsvorgang liegen Arbeiten vor. Karrer[1]) fand zufällig, daß bei der Kupplung von Dibutyl- bzw. Di-iso-amylanilin mit diazotierter Sulfanilsäure ein Alkylrest abgespalten wird. Versucht man dies valenzchemisch zu erklären, so ergibt sich beim Vergleich von Dimethylanilin und Di-iso-amyl-anilin folgendes Bild:



Beanspruchen die beiden Amylreste mehr Affinität von dem Stickstoffatom wie die Methylreste, da doch ein qualitativer Unterschied vorhanden sein muß, so bleibt in der Amylreihe für die Bindung des Stickstoffes an den Kohlenstoff weniger Affinität übrig als im System des Dimethylanilins. Dann müßte das System wesentlich ungesättigter sein und im Sinne der von K. H. Meyer aufgestellten Theorien stärker zur Addition neigen; gerade das Gegenteil ist

$H_{11}C_5$—N—C_5H_{11} ······ X ······ $N_2 \cdot R$

der Fall. Die Entfernung eines Amylrestes läßt also folgende Deutung als möglich erscheinen:

$H_{11}C_5$—N—C_5H_{11} (Kern, H) + X—N_2R → $H_{11}C_5$—N—N_2R (Kern, H) + $C_5H_{11}X$ → $H_{11}C_5$—N—H (Kern, N_2—R)

womit der Vorstellung einer primären Addition des Azorestes an den Stickstoff der Vorzug gegeben ist. Auch Tatsachen, wie die Kupplungsfähigkeit von (II) gegenüber der geringen Fähigkeit oder gar der Unfähigkeit von (I) scheinen durch die Beeinflussung der primären Addition durch sterische Hinderung erklärlich:

$N(CH_3)_2$ (I) —CH_3 $N(CH_3)_2$ (II) —CH_3

[1]) Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 48, S. 1398. 1915; vgl. hierzu den abweichenden Befund von J. Reilly und W. J. Hickinbottom: Journ. of the chem. soc. (London) Bd. 113, S. 99. 1918.

Nach K. H. Meyer[1]) lassen sich aber auch die oben angeführten Beobachtungen folgendermaßen deuten:

$$\text{R—N—R-C}_6\text{H}_5 + \text{HO—N:N·R} \rightarrow \text{R}_2\text{N(OH)C}_6\text{H}_5\text{(H)N:N·R} \rightarrow \text{Spaltung in } \text{R—N—R-C}_6\text{H}_4\text{-N:N·R} + \text{H}_2\text{O} \quad \text{oder}$$

$$\text{N·R=C}_6\text{H}_4\text{(H)N:N·R} + \text{ROH} \rightarrow \text{NHR-C}_6\text{H}_4\text{-N:N·R}$$

Es scheint daher, daß ebenso wie bei den Oxyazo-verbindungen keine einheitliche Auffassung des Reaktionsverlaufs obwalten kann.

Die Stellung des eintretenden Azorestes in den Aminkern regelt sich wie bei den Oxyazofarbstoffen. Beim β-Naphthylamin beobachtet man, daß eine Sulfogruppe in Stellung 8 den Eintritt des Azorestes in die Stellung 1 erschwert.

Mehr wie eine Azogruppe läßt sich in Monoamine schwierig einführen. Diamine, z. B. m-Phenylendiamin, kuppeln mit Diazoverbindungen in p-Stellung zur einen und o-Stellung zur anderen Aminogruppe.

$$\text{NH}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{(-NH}_2\text{)-N}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$$

(Chrysoidin)

Beim Eintritt einer weiteren Azogruppe werden folgende Verbindungen[2]) nebeneinander gebildet:

$$\text{H}_5\text{C}_6\cdot\text{N}_2\text{—C}_6\text{H}_2\text{(—N}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{)(H}_2\text{N—)(—NH}_2\text{)} \quad \text{und} \quad \text{H}_5\text{C}_6\cdot\text{N}_2\text{—C}_6\text{H}_2\text{(H}_2\text{N—)(—NH}_2\text{)(—N}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{)}$$

Konstitution der Aminoazoverbindungen. Für die Konstitution der Aminoazoverbindungen lassen sich wiederum theoretisch zwei Formeln aufstellen:

$$\text{C}_6\text{H}_5\text{—N=N—C}_6\text{H}_4\text{—NH}_2$$

$$\text{C}_6\text{H}_5\text{—NH—N=C}_6\text{H}_4\text{=NH}.$$

Da jedoch die freien Basen nur in einer Form vorkommen, ob man sie aus Chinonimiden und Arylhydrazin oder durch Kupplung herstellt, so kann diese Form von Azo- oder Chinonstruktur sein.

---

[1]) Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 52, S. 1472. 1919.

[2]) Schmidt, M. P. u. A. Hagenböker: Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 54, S. 2201. 1921.

Aus der Ähnlichkeit der dialkylierten Verbindungen, wie z. B.:

$$C_6H_5{-}N{=}N{-}C_6H_4{-}N(CH_3)_2,$$

die nur in der Azoform denkbar sind, mit den Azoverbindungen, welche eine unsubstituierte Aminogruppe enthalten, lassen sich Schlüsse auf gleiche Konstitution ziehen. Auch die stark hervortretende Ähnlichkeit in den Absorptionsspektren zwischen Dimethylamino-azofarbstoffen und Amino-azofarbstoffen deutet auf eine wahre Azokonstitution.

Dagegen ist es gelungen, bei den Salzen der Amino-azoverbindungen Isomerien aufzufinden. Thiele[1]) hat zuerst neben einem normalen blauen Hydrochlorid des p-Aminoazobenzols ein fleischfarbiges Isomeres hergestellt, das leicht wieder in das dunkle Salz übergeht. Die naheliegende Vermutung, daß es sich hier um Isomerien zwischen Salzen mit Azostruktur und chinoider Konstitution handelt, hat Hantzsch[2]) zu einer Untersuchung veranlaßt, bei welcher eine größere Anzahl von Salzen der Amino-azoverbindungen geprüft wurden. Es haben sich tatsächlich auch spektroskopisch Unterschiede herausgestellt, die obige Annahme rechtfertigen.

In der o-Reihe sind bisher derartige Beobachtungen nicht gemacht worden.

Kupplung mit Aminophenolen. Es bliebe nun noch der Mischfall zu erörtern, daß in einem Kern Amino- und Phenolgruppen vorhanden sind. Es hat sich ergeben, daß, je nachdem in sauerer oder alkalischer Lösung gekuppelt wird, der Azorest sich beim Eintritt in den Kern nach der Amino- bzw. Oxygruppe richtet. Bei Aminonaphtholen und deren Sulfosäuren macht man von dieser Eigenschaft einen ausgedehnten Gebrauch. Man erhält so zwei Reihen isomerer, häufig verschiedenfarbiger Azoverbindungen, ja man kuppelt oft mit den gleichen oder zwei verschiedenen Azoresten und erhält so Naphthalin-azofarbstoffe, die gleichzeitig Amino- und Oxyazoverbindungen sind, z. B.:

$$\begin{array}{c} HO\quad NH_2 \\ R\cdot N_2{-}C_{10}H_2{-}N_2\cdot R' \\ HO_3S\qquad SO_3H \end{array}$$

Eigenschaften und Verhalten der Azofarbstoffe. Die Azofarbstoffe besitzen, je nachdem man Amino- oder Oxyazoverbindungen darstellt, basische oder sauere Eigenschaften. Meist werden in den Benzol- bzw. Naphthalinkern Sulfogruppen eingefügt und die Farbstoffe in Form der leicht wasserlöslichen Natronsalze verwandt. Durch den Eintritt der Sulfogruppen wird die Basizität der Aminoazoverbindungen geschwächt, die Acidität der Oxyazoverbindungen verstärkt.

An die Doppelbindung der Azogruppe läßt sich Bisulfit anlagern, z. B.:

$$\begin{array}{c} C_6H_5 - N - N - C_6H_5 \\ \quad\; | \qquad | \\ \quad\; H \quad SO_3Na \end{array}$$

[1]) Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 36, S. 3965. 1903.

[2]) Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 41, S. 1171, 2435. 1908; Hewitt: Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 41, S. 1986. 1908.

Unterwirft man eine Azoverbindung der Reduktion mit Zinn und Salzsäure oder Hydrosulfit, so erhält man die Hydrazoverbindung. Diese kann sich im Verlaufe weiterer Reduktion in zwei Amine spalten. Die Umsetzung ermöglicht die Feststellung der sog. „Komponenten“, aus welchen der Azofarbstoff entstanden ist, weil man bei der Reduktion die diazotierte Base zurück und die gekuppelte Komponente substituiert mit einer weiteren Aminogruppe (aus dem Azorest herrührend) erhält, wie nachstehendes Beispiel zeigt:

$$R{-}N{=}N{-}OH + R'{-}NH_2 \text{ oder } (OH) \rightarrow R{-}N{=}N{-}R'{-}NH_2 \text{ oder } (OH);$$

$$R{-}N{=}N{-}R'{-}NH_2 \text{ oder } (OH) \underset{\text{reduz.}}{\rightarrow} R{-}NH_2 + NH_2{-}R'{-}NH_2 \text{ (oder OH)}.$$

Beim Vorhandensein mehrerer Azoreste erhält man mehr als 2 Spaltstücke.

Einen weiteren Vorteil bietet diese Reduktionsfähigkeit im Kattun- und Wolldruck, weil man durch Aufdruck von Reduktionsmitteln (sog. Ätzen mit Formaldehydsulfoxylat [Hydrosulfit NF(M), Rongalit (B), Hyraldit (C)]) den Farbstoff an bestimmten Stellen auf der Faser reduzieren kann und so weiße Muster auf farbigem Grunde erhält (Ätzdruck).

Farbe und Konstitution. Die Azogruppe $-N{=}N-$ ist imstande, Absorption als ungesättigte Gruppe zu erzeugen, und, wo diese schon vorhanden ist, eine starke Verschiebung der Absorptionsbanden zu bewirken.

Schon Beispiele aus der aliphatischen Reihe belegen dies. Azoisobuttersäureester[1]):

$$ROOC{-}(CH_3)_2C{-}N{=}N{-}C(CH_3)_2{-}COOR$$

ist von schwach gelber Farbe, ebenso das Azomethan[2]):

$$H_3C{-}N{=}N{-}CH_3;$$

endlich ist der Azodicarbonsäureester[3]):

$$ROOC{-}N{=}N{-}COOR,$$

bei welchem die ungesättigten Carboxylgruppen unmittelbar mit der Azogruppe verbunden sind, farbig. Der einfachste Vertreter der aromatischen Reihe, das Azobenzol:

$$C_6H_5{-}N{=}N{-}C_6H_5,$$

ist gelb, Amino-azobenzol gleichfalls, Diamino-azobenzol orange, Triamino-azobenzol braun. Dagegen wird merkwürdigerweise Farbaufhellung erzielt, wenn man die Azogruppe zur Ringbindung benutzt, wie das Beispiel des Phenazons[4]):

[1]) Thiele: Liebigs Ann. d. Chem. Bd. 290, S. 5, 30. 1896.
[2]) Thiele: Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 42, S. 2578. 1909.
[3]) Curtius und Heidenreich: Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 27, S. 774. 1894.
[4]) Auch der Ditolylabkömmling (Chem. Zentralbl. 1921, III, S. 414) ist schwach gelb. Es könnte sich hier um gelbe Farben zweiter Ordnung handeln.

und die Farblosigkeit von Verbindungen wie Aziminen und Diazosulfiden beweist:

$$C_6H_4\langle{}^{N}_{NH}\rangle N \qquad C_6H_4\langle{}^{N}_{S}\rangle N$$

Der Eintritt der Sulfo- und der Carboxylgruppe in Azoverbindungen ändert die Färbung wenig, die Methyl-, Halogen- und die Nitrogruppe wirken farbvertiefend. Durch Übergang zu Naphthalinazofarbstoffen kann man rote, violette und blaue Farbtöne erhalten. Allgemein tritt Farbvertiefung beim Ersatz der diazotierten Base durch solche von steigendem Molekulargewicht und andererseits durch entsprechende Änderung des gekuppelten Phenols oder Amins ein. Auch die Stellung der einzelnen Gruppen zueinander spielt eine Rolle[1]). Immerhin läßt sich eine ganze Anzahl von Fällen angeben, bei welchen eine Abweichung der obengenannten Regeln zu verzeichnen ist.

Die unendlich große Anzahl der möglichen und auch die bedeutende Zahl der technisch verwandten Azofarbstoffe erklärt sich aus der großen Menge diazotierbarer Basen und kuppelnder Komponenten und aus der Tatsache, daß der Eintritt der Azogruppe in die Komponente oft zwei und mehrfach geschehen kann.

In färberischer Beziehung finden die sauren Azofarbstoffe in größtem Maßstabe zum Färben der Wolle Verwendung, basische Farbstoffe dienen zum Färben tanningebeizter Baumwolle. Von Dis- und Polyazofarbstoffen färben diejenigen, welche als Diazokomponente Diamine, vornehmlich das Benzidin und seine Homologen, sowie einige andere noch zu beschreibende Basen besitzen, Baumwolle im neutralen oder schwach alkalischen Bade unmittelbar an (direktziehende oder substantive Farbstoffe, auch Salzfarbstoffe genannt). Farbstoffe, welche eine Oxygruppe und eine Carboxylgruppe, oder zwei Oxygruppen, endlich eine Oxygruppe und eine Aminogruppe, alle in o-Stellung zueinander, enthalten, eignen sich zu Beizenfarbstoffen. Die so erhaltenen Färbungen (Farblacke) haften auf der Faser mit großer Echtheit. Da als Beize vielfach chromsaure Salze verwandt werden, so kann auch auf der Faser Oxydation des Farbstoffes eintreten. Beide Klassen, zwischen denen Übergänge vorhanden sind, werden als Chromierfarbstoffe bezeichnet und sind in der Wollfärberei von Bedeutung. Endlich kann man Farbstoffe aufbauen, welche eine an Stickstoff gebundene Äthylschwefelsäuregruppe $—CH_2—CH_2 \cdot O \cdot SO_3H$, die sog. Sulfatogruppe[2]), enthalten; es sind saure Farbstoffe, die besser egalisieren sollen (Ionamine). Das gleiche Verfahren ist für Triphenylmethan- und Chinoniminfarbstoffe anwendbar.

---

[1]) Vgl. v. Weinberg: Kinetische Stereochemie S. 86.

[2]) Saunders, K. H.: Journ. of the chem. soc. (London) Bd. 121, S. 2667. 1922; Chem. Zentralbl. 1923, I, S. 746; A. G. Green u. K. H. Saunders und British Dyestuffs Corporation. E. P. 181750. Chem. Zentralbl. 1923, II, S. 192; A. G. Green u. K. H. Saunders: Journ. Soc. Dyers Col. Bd. 39, S. 10. 1923; Chem. Zentralbl. 1923, II, S. 575; Chem. Zentralbl. 1923, II, S. 858.

Zur Geschichte der Azofarbstoffe. Die Entwicklungsgeschichte der Azofarbstoffe läßt sich in drei Abschnitte einteilen: der erste, welcher mit der Erfindung der Azofarbstoffe selbst beginnt bis zur Auffindung der direktziehenden Baumwollfarbstoffe, der zweite von diesem Zeitpunkt bis zur Einführung der Chromierfarbstoffe, der dritte von da bis auf die heutige Zeit, in welcher die Erfindung nur noch in Besonderheiten gipfelt.

Wie schon bemerkt, ist Peter Griess der Entdecker der Diazotierungsreaktion von Aminen[1]; der erste Azofarbstoff, das Aminoazobenzol, ist von ihm 1859 beschrieben, jedoch erkannte er die Konstitution nicht. Amino-azobenzol wurde unter dem Namen Anilingelb von Simpson Moule und Nicholson in Hackney-Wick in den Handel gebracht.

Martius entdeckte 1865 das Phenylenbraun, entstanden durch Einwirkung von salpetriger Säure auf m-Phenylendiamin. Ihm folgte das Chrysoidin, 1876 entdeckt von Witt[1]), und dann die Oranges (Poirrier), Tropäolins, Ponceaux, Bordeaux, Echtrots u. a. m. Seit 1877 fällt Deutschland der größte Anteil an den Fortschritten zu. Böttiger fand 1884 den ersten direktziehenden Baumwollfarbstoff aus Benzidin und Naphthionsäure, den „Kongo". Diesem folgte eine Schar ähnlicher Farbstoffe, welche eine Umwälzung auf dem Gebiete der Baumwollfärberei hervorriefen. Anfang der neunziger Jahre erschienen die Chromierfarbstoffe auf dem Markt.

Die wissenschaftliche Bezeichnung der gewonnenen Verbindungen ist äußerst schwierig. Vorschläge in dieser Richtung sind u. a. von Bülow und Pauli wie auch von Bucherer gemacht worden, aber die aufgezeichnete Formel ist und bleibt immer noch der beste Ausdruck, da sich bis jetzt keine der vorgeschlagenen Benennungen bewährt hat.

Die folgende Bezeichnung erscheint zweckmäßig (D = diazotierte Base, K = Komponente):

$D \rightarrow K$, z. B. Anilin diazotiert, gekuppelt mit Sulfanilsäure

$D\begin{matrix}\nearrow K \\ \searrow K'\end{matrix}$, Disazofarbstoff, z. B. Benzidin tetrazotiert und mit zwei verschiedenen Komponenten gekuppelt

$(D \rightarrow K) \rightarrow K'$. Aminoazofarbstoff, wieder diazotiert und gekuppelt

Man teilt die Azofarbstoffe in Monoazo-, Disazo- und Polyazofarbstoffe ein.

Die Disazofarbstoffe lassen sich gliedern in

1. Disazofarbstoffe, erhalten durch aufeinander folgendes Kuppeln zweier gleicher oder zweier verschiedener Diazoverbindungen mit einer Komponente, welche fähig ist, zwei Azoreste aufzunehmen (primäre Disazofarbstoffe):

---

[1]) Vgl. hierzu das Lebensbild O. N. Witts von Nölting: Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 49, S. 1763ff. 1916, worin der Anteil Roussins an der Entdeckung der Azofarbstoffe besprochen ist. Auch Bernthsen: Lebensbild von Caro, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 45, S. 2615. 1912.

HO NH_2 — HO_3S— —SO_3H (H-Säure) + $C_6H_5 \cdot N_2Cl$ (alkalisch gekuppelt) → HO NH_2 — $C_6H_5N_2$— HO_3S— —SO_3H + $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N_2Cl$ (sauer gekuppelt)

→ HO NH_2 — $H_5C_6 \cdot N_2$— —$N_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ — HO_3S— —SO_3H $\left(\begin{smallmatrix}D\\D'\end{smallmatrix} \rightarrow K\right)$.

Naphtholblauschwarz.

2. Disazofarbstoffe, entstanden durch Herstellen eines p-Amino azofarbstoffes, Diazotieren und Kuppeln desselben (sekundäre unsymmetrische Disazofarbstoffe):

HO— —NH_2, COOH (5-Aminosalicylsäure) — diazotiert und gekuppelt mit α-Naphthylamin → HO— , COOH, N=N, NH_2 — diazotiert und gekuppelt mit 1-Oxy-naphthalin-4-sulfosäure

→ HO— , COOH, N=N, N=N, OH, SO_3H (D → K) → K'.

Diamantschwarz F

3. Disazofarbstoffe aus tetrazotierten p-Diaminen durch Kupplung mit zwei Molekülen Phenol oder Amin, wobei die Kupplung in zwei getrennten Stufen erfolgen kann (sekundäre symmetrische Disazofarbstoffe):

$$\begin{matrix} C_6H_4 \cdot N_2Cl + C_{10}H_6(NH_2)SO_3H \\ | \\ C_6H_4 \cdot N_2Cl + C_{10}H_6(NH_2)SO_3H \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_{10}H_5(NH_2)SO_3H \\ | \\ C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_{10}H_5(NH_2)SO_3H \end{matrix}$$

$$\left(D \begin{smallmatrix}\nearrow K\\ \searrow K'\end{smallmatrix}\right)$$

Monoazofarbstoffe.

Basische Azofarbstoffe. (Aminoazofarbstoffe.)

p-Amino-azobenzol (Anilingelb, Spritgelb)

H_2N— —N=N—

entsteht durch Einwirkung von Anilinchlorhydrat auf Diazo-aminobenzol. Es bildet mit Säuren rote, aber unbeständige Salze und ist als Farb-

stoff seiner Unechtheit halber nicht mehr in Gebrauch, findet jedoch zur Herstellung reiner Mono- und Disulfosäuren, von Disazofarbstoffen (Echtgelb, Säuregelb) und Indulinen Verwendung.

Bei der Darstellung von p-Amino-azobenzol wird o-Amino-azobenzol in geringem Maße gebildet. Die Reindarstellung[1]) ist auf einem Umwege geglückt.

Dimethylamino-azobenzol (Buttergelb) ist das Dimethylderivat des Amino-azobenzols (aus diazotiertem Anilin und Dimethylanilin) und dient zum Färben von Kunstbutter.

Chrysoidin

$$\bigcirc\!\!-N{=}N-\!\!\bigcirc\!\!\begin{smallmatrix}NH_2\\ \\ -NH_2\end{smallmatrix}$$

entsteht aus diazotiertem Anilin und m-Phenylendiamin.

Es färbt mit Tannin gebeizte Baumwolle orange an und dient in der Lederfärberei. Trotz seiner Unechtheit findet es heute noch Verwendung.

Bismarckbraun (Vesuvin, Phenylenbraun). Läßt man auf salzsaures m-Phenylendiamin (3 Mol.) eine Natriumnitritlösung (2 Mol.) wirken, so bilden sich Gemische von Farbstoffen folgender Zusammensetzung:

$$C_6H_4\begin{smallmatrix}NH_2\cdot HCl\\NH_2\end{smallmatrix} + HNO_2 + C_6H_4\begin{smallmatrix}NH_2\\NH_2\end{smallmatrix} \rightarrow \underset{NH_2}{\bigcirc}\!\!-N{=}N-\!\!\overset{NH_2}{\bigcirc}\!\!-NH_2 + HCl + 2\,H_2O$$

$$C_6H_4\begin{smallmatrix}NH_2\cdot HCl\\NH_2\cdot HCl\end{smallmatrix} + 2\,HNO_2 + 2\,C_6H_4\begin{smallmatrix}NH_2\\NH_2\end{smallmatrix} \rightarrow \underset{N=N-\overset{NH_2}{\bigcirc}-NH_2}{\bigcirc}\!\!-N{=}N-\!\!\overset{NH_2}{\bigcirc}\!\!-NH_2$$

Der auf solche Weise hergestellte Handelsfarbstoff enthält den Disazofarbstoff als überwiegenden Bestandteil. Er findet, wie das Chrysoidin, in der Baumwollfärberei und Lederfärberei Verwendung. Die Verwendung von salzsaurem m-Phenylendiamin zum Nachweis von salpetriger Säure im Wasser beruht auf der Bildung dieses Farbstoffes.

Basische Farbstoffe entstehen weiter, wenn man von fett-aromatischen Basen ausgeht, wie Diäthyl-benzylamin $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N\,(C_2H_5)_2$, dieses nitriert und reduziert, wobei man ein Gemisch folgender Verbindungen erhält:

$$\underset{NH_2}{\overset{CH_2\cdot N(C_2H_5)_2}{\bigcirc}} \quad \text{und} \quad \overset{CH_2\cdot N(C_2H_5)_2}{\bigcirc}\!\!-NH_2$$

[1]) Witt, F. H.: Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 45, S. 2380. 1912.

Durch Diazotieren und Kuppeln dieser Basen mit β-Naphthol entsteht das Tanninorange R (C) und mit Resorcin das Neuphosphin G (C). Infolge Anwesenheit von tertiären Aminogruppen sind beide Farbstoffe basisch und färben Leder und tannierte Baumwolle orange bzw. gelb.

Das gleichen Zwecken dienende Azophosphin GO (M) entsteht, wenn man m-Nitranilin methyliert und reduziert und das entstandene Aminophenyl-trimethyl-ammoniumchlorid:

NH_2 — C_6H_4 — $N(CH_3)_3Cl$

diazotiert und mit Resorcin kuppelt.

Auch das Indoinblau (B) oder Janusblau (M) verdient Erwähnung, das aus diazotiertem Safranin (s. d.) und β-Naphthol entsteht und tannierte Baumwolle indigoblau anfärbt. Bei diesen Farbstoffen vertritt das diazotierbare stark basische Safranin die obenerwähnte Ammoniumbase. Die Färbungen können durch Reduktion (Spaltung in rotes Safranin und auswaschbares Aminonaphthol) rot geätzt werden.

Auch andere unter dem Namen Janusfarbstoffe (M) in den Handel gebrachte Farbstoffe gehören hierher. Sie sind aber Disazofarbstoffe aus der diazotierten Base m-Aminophenyl-trimethyl-ammoniumchlorid, welche mit weiter diazotierbaren Basen gekuppelt wird. Die so erhaltenen Zwischenprodukte werden dann nochmals meist mit Phenolen gekuppelt. Die dabei gebildeten Farbstoffe färben in schwach essigsaurem Bade Baumwolle an und können auch in saurem Bade zum Decken der Baumwolle in Halbwollware Verwendung finden.

Janusrot ist m-Aminophenyl-trimethyl-ammoniumchlorid → m-Toluidin → β-Naphthol. Bei Janusbraun ist an Stelle von β-Naphthol Chrysoidin getreten. Es ergibt sich, daß bei den basischen Farbstoffen gelbe bis orange Töne erzielbar sind, nur in Ausnahmefällen (Janusfarbstoffe) rote und blaue.

Saure Azofarbstoffe.

Echtgelb oder Säuregelb ist das Einwirkungsprodukt von Schwefelsäure auf Amino-azobenzol, und zwar ein Gemisch der Mono- und Disulfosäure, in welchem die Disulfosäure überwiegt:

NaO_3S—C_6H_4—N=N—$C_6H_3(SO_3Na)(NH_2)$

Das Echtgelb fand früher vielfache Verwendung als saurer Wollfarbstoff in Form des Natriumsalzes. Die Färbungen damit zeichnen sich durch geringe Wasch- und Lichtechtheit aus. Echtgelb dient daher heute nur noch zur Herstellung von Disazofarbstoffen.

Helianthin (Orange III, Methylorange) entsteht aus Sulfanilsäure und Dimethylanilin. Obwohl mit ihm ein schönes Orange erzeugbar ist, wird seine Verwendung durch die große Säureempfindlichkeit unmöglich gemacht, weshalb es nur als Indicator gebraucht wird.

Tropäolin 00 (Orange IV, Neugelb extra), aus Sulfanilsäure und Diphenylamin, wird verwandt, obwohl es säureempfindlich ist.

Isomer, lichtechter und von etwas mehr gelbem Ton ist das Metanilgelb (Victoriagelb), das aus Metanilsäure mit Diphenylamin entsteht. Läßt man auf diesen Farbstoff oder auf die Nitrosamine von Tropälin 00 oder ähnlicher Farbstoffe Salpetersäure wirken, so erhält man je nach der Art der Einwirkung wechselnde Gemische von Nitroprodukten, welche die Nitrogruppen im Diphenylaminkern enthalten. Diese Farbstoffe, welche in der Seidenfärberei als Azoflavin, Azogelb, Azosäuregelb, Indischgelb oder Citronin Verwendung finden, sind säureecht.

Das p-Oxy-azobenzol $C_6H_5-N=N-C_6H_4 \cdot OH$ ist in Form seiner Sulfosäure (entstanden durch Sulfierung des aus Phenol und diazotiertem Anilin erhaltenen Oxy-azobenzol oder durch Kupplung von Sulfanilsäure mit Phenol) als Tropäolin Y bekannt, aber nicht mehr im Handel.

Orange I ist das Einwirkungsprodukt von diazotierter Sulfanilsäure auf α-Naphthol und besitzt die Konstitution:

N=N

SO_3Na OH

während Orange II aus β-Naphthol entsteht:

N=N

HO—

SO_3Na

letzteres findet als meist gebrauchtes Orange große Verwendung und ist im Gegensatz zu Orange I alkaliecht (β-Naphtholfarbstoff!).

Auch die p-Sulfosäure des α-Naphthalin-azo-β-Naphthols

N=N—

HO—

SO_3Na

ist als Echtrot A (Roccelin) bekannt.

Als Caro 1877 und Baum 1878 zeigten, an Stelle des Anilins seine Homologen und an Stelle der Anilinsulfosäure Naphthionsäure und an Stelle der Phenole bzw. des β-Naphthols die beiden β-Naphtholsulfosäuren R und G

HO_3S— —OH —SO_3H

R-Säure

SO_3H —OH HO_3S—

G-Säure

zu verwenden, kam man zu wertvollen *roten* Wollfarbstoffen, die heute noch viel benutzt werden und zuerst als Cochenilleersatz Anwendung fanden. Die Bezeichnung G und R gibt an, daß mit der Disulfosäure G gelbstichigere, mit der Disulfosäure R rötere, also mehr nach Blau liegende Töne erhalten werden.

Mit dieser Entdeckung beschleunigte sich der Ausbau der Chemie des Naphthalins, welcher der Farbstoffsynthese eine Fülle von Azokomponenten brachte.

Auch hier ist wieder zu betonen, daß die β-Naphtholfarbstoffe, weil alkaliecht, wertvoller sind als die α-Naphtholfarbstoffe, soweit letztere p-Oxy-azofarbstoffe sind.

Eine Gegenüberstellung von Farbstoffen aus R- und G-Säure lehrt die vielfachen Möglichkeiten und auch den Unterschied zwischen R- und G-Säure; man ersieht deutlich, wie G-Säure erst mit Naphthalin-diazoverbindungen die roten Töne ergibt, welche R-Säure schon mit Benzol-diazoverbindungen liefern kann.

Mit G-Säure:

Anilin	→ G-Säure	=	*Orange G* (M)
Dehydrothio-p-toluidin	→ ,,	=	*Erika GN* (A)
α-Naphthylamin	→ ,,	=	*Krystallponceau* (A)
Naphthionsäure	→ ,,	=	*Cochenillerot A* (B)

Mit R-Säure:

Anilin	→ R-Säure	=	*Ponceau G* (B) (M)
Acetyl-p-phenylendiamin	→ ,,	=	*Azogrenadin S* (By)
Xylidin	→ ,,	=	*Ponceau R*
Pseudocumidin	→ ,,	=	*Ponceau 3 R*
α-Naphthylamin	→ ,,	=	*Bordeaux B*
Naphthionsäure	→ ,,	=	*Amaranth*.

Läßt man die diazotierte Komponente unverändert und ändert die kuppelnde Komponente aus Naphtholsulfosäuren, so kann man ebenfalls den Farbton stufenweise nach rot verschieben, wie folgende Zusammenstellung zeigt.

Anilin	→ β-Naphthol-disulfosäure G	=	*Orange G* (M)
,,	→ β-Naphthol-disulfosäure R	=	*Ponceau G* (B) (M)
,,	→ Chromotropsäure	=	*Chromotrop 2 R* (M)
,,	→ H-Säure	=	*Echtsäurefuchsin* (B) (By).

Die Entdeckung dieser Farbstoffe, welche als Ponceaux, Scharlachs, Bordeaux, Echtrots usw. in den Handel kamen und sich durch große Schönheit verbunden mit Billigkeit auszeichneten, war von ausschlaggebender Wichtigkeit für die Färberei.

Es war verständlich, daß man auch andere β-Naphtholsulfosäuren in Betracht zog; zur Darstellung wertvoller α-Naphtholfarbstoffe kann man dagegen von der Tatsache Gebrauch machen, daß α-Naphthol-sulfosäuren mit einer Sulfogruppe in Stellung 3 oder 5 nun in Stellung 2 und nicht in Stellung 4 kuppeln, z. B. *Palatinscharlach* (B) aus m-Xylidin und α-Naphthol-3-6-disulfosäure, isomer mit dem obenerwähnten Ponceau R aus β-Naphthol-3-6-disulfosäure. Es tritt also

dabei Farbverschiebung von Rot nach Bläulichrot ein (von Ponceau nach Scharlach).

Die so dargestellten Farbstoffe eignen sich auch zur Verwendung als Lackfarbstoffe, d. h. als solche, welche auf einem anorganischen Stoff (Tonerde, Baryt, Kalk usw.) niedergeschlagen werden und in dieser Form als Anstrichfarbe, ferner auch als Buch- und Steindruckfarben, Verwendung finden. Dabei tritt wohl eine Salzbildung z. B. mit Barium- oder Calciumverbindungen vermittels freier Phenol-, Sulfo- oder Carboxylgruppen ein.

Andere Lackfarbstoffe enthalten als gekuppelte (zweite) Komponente β-Naphthol, wie alle folgenden (in Klammern ist die diazotierte Base angegeben):

Permanentorange R (M)	(m-Chloranilin-o-sulfosäure)
Pigmentorange R (M)	(p-Nitro-o-Toluidin)
Pigmentechtrot H L (M)	(m-Nitro-p-Toluidin)
Pigmentpurpur (M)	(o-Anisidin)
Lackrot C (M)	(1-Methyl-2-chlor-5-amino-4-benzolsulfosäure)
Lackrot P (M)	(p-Nitranilin-o-sulfosäure)
Litholrot R (B)	(2-Naphthylamin-1-sulfosäure).

Die Erzielung violetter bis blauer Farbstoffe gelang erst, als man die Darstellung sog. peri- (1-8-) Derivate der Naphthalinreihe erreicht hatte und sie als Komponente verwandte. Es waren dies 1-8-Dioxynaphthalin-4-sulfosäure und 1-8-Dioxynaphthalin-3-6-disulfosäure (Chromotropsäure), ferner die 1-8-Aminonaphthol-disulfosäuren (H- und K-Säure). So ergeben Kupplungen mit Chromotropsäure folgendes Bild:

Chromotrop 2 R	aus Anilin	→ Chromotropsäure	= rot
„ 2 B	„ p-Nitranilin	→ „	= blaurot
„ 6 B	„ Acetyl-p-phenylen-diamin	→ „	= violettrot
„ 8 B	„ Naphthionsäure	→ „	= violett
„ 10 B	„ α-Naphthylamin	→ „	= rotviolett
Viktoriaviolett 4BS	„ p-Phenylendiamin	→ „	= blauviolett
Azosäureblau 3 B	„ p-Aminodimethylanilin	→ „	= blau.

Kupplungen mit H-Säure:

H-Säure → Äthyl-α-naphthylamin	= Lanacylviolett (C)
„ → 1-5-Aminonaphthol	= Lanacylblau B B (C)
„ → Phenyl-1-8-naphthylaminsulfosäure	= Sulfonsäureblau R (By)
„ → Tolyl-1-8-naphthylaminsulfosäure	= Tolylblau S B (M).

Beizen- und Chromier-Azofarbstoffe.

Die sauren Azofarbstoffe sind um so waschechter, je geringer ihre Löslichkeit in Wasser ist. Begrenzt wird die Möglichkeit, diese Eigenschaft zur Herstellung für bestimmte Zwecke genügend echter Farbstoffe auszunutzen, durch die Tatsache, daß das Egalisierungsvermögen

mit der Zunahme der Schwerlöslichkeit leidet[1]). Zur Erhöhung der Echtheit kann die Befestigung des Farbstoffes auf der Faser durch Beizen gesichert werden. Da es sich dabei nach den in der Einleitung besprochenen Grundsätzen nur um die Bildung komplexer Metallsalze handeln kann, so müssen zur Erzeugung solcher Farblacke entsprechende Gruppen vorhanden sein. Es kommen daher o-Oxycarbonsäuren, wie auch o-Aminophenole, ferner Periderivate der Naphthalinreihe in Betracht.

Einzelne Farbstoffe.

Der einfachste Farbstoff ist das Alizaringelb G G (M), erfunden von Nietzki und entstanden aus m-Nitranilin und Salicylsäure:

$$(NO_2)C_6H_4{-}N{=}N{-}C_6H_3(OH)(COOH)$$

es dient als Kreuzbeerenersatz für Gelb.

Alizaringelb R (M) ist der isomere Farbstoff aus p-Nitranilin, Flavazol (A) der gleiche aus p-Toluidin, Chromechtgelb G G (A) aus o-Anisidin.

Chromgelb D (By), Beizengelb O (M), Walkgelb [Alizaringelb G, Anthracengelb B N (C)] sind Farbstoffe aus 2-Naphthylamin-6-(oder 8-)sulfosäure und Salicylsäure.

Von den Diamantschwarzmarken sei die F-Marke hier erwähnt, welche als Disazofarbstoff aus diazotierter Amino-salicylsäure, gekuppelt mit α-Naphthylamin, sodann erneut diazotiert und gekuppelt mit 1-Naphthol-4-sulfosäure, entstanden ist. Von Dioxyderivaten sind die schon erwähnten Chromotrop-Farbstoffe aus Chromotropsäure hier zu nennen, welche ihres Preises halber für diese Färbungen keine bedeutende Verwendung finden; in Mischungen werden sie ebenfalls gebraucht. Verwendet man statt nicht oxydierender Metallsalze (z. B. Fluorchrom) oxydierende (Kaliumbichromat), so ist es wahrscheinlich, daß die Erzeugung dieser Färbungen nicht nur auf der Bildung eines einfachen Chromlackes beruht. Sie erfolgt nämlich mit Chromatlösungen unter starkem Farbenumschlag (von rot bis blau), so daß die Möglichkeit besteht, daß sich durch Oxydation Diphenole bilden, welche der Farblackbildung verfallen.

Chromierfarbstoffe aus Orthoaminophenolen sind in großer Zahl dargestellt worden. Es lassen sich alle wichtigen Töne bis auf fehlende gelbe und rein rote Töne herstellen. Unter den o-Aminophenolen der Benzolreihe haben Nitro- und Chlorderivate den Vorzug, weil sie sattere Färbungen geben, auch wird der Farbton durch eine Sulfogruppe in o-Stellung zur Hydroxylgruppe günstig beeinflußt. In der Naphthalinreihe ist als wichtige Komponente die 1-Amino-2-naphthol-4-sulfosäure zu nennen.

---

[1]) Auch stark saure und dadurch leicht lösliche Farbstoffe egalisieren schlecht, weil sie zu schnell aufziehen.

Die Farbstoffe kommen als Säurealizarinfarbstoffe (M), Palatinchromfarbstoffe (B), Salicinfarbstoffe (K), Anthracenchromfarbstoffe (C), Eriochromfarbstoffe (Gy), Acidolchromfarbstoffe (t-M), in den Handel:

Säurealizarinbraun B (M) oder Palatinchrombraun W (B) aus o-Aminophenol-4-sulfosäure → m-Phenylendiamin

Säurealizaringranat R (M) ,, → Resorcin

Säurealizarinviolett N (M), Anthracenchromviolett B (C), Palatinchromviolett (B), Orthocerise (A) ,, → β-Naphthol

Periwollblau B (C) Nitroaminophenol → Periderivat des Naphthalins

Diamantschwarz PV (By) o-Aminophenol-4-sulfosäure → 1,5-Dioxynaphthalin

Anthracenchromschwarz F (C) 2-Amino-3-naphthol-6-sulfosäure → β-Naphthol

Eriochromblauschwarz B (Gy) 1-Amino-2-naphthol-4-sulfosäure → α-Naphthol

Eriochromschwarz A (Gy) Nitro-1-amino-2-naphthol-4-sulfosäure → β-Naphthol (durch Nitrierung erhält man Farbstoffe größerer Echtheit, Farbkraft und Fülle).

Einen weiteren Fortschritt bedeuteten die Metachromfarbstoffe (A) [Chromatfarbstoffe (C), Monochromfarbstoffe (By), Autochromfarbstoffe (M)], bei welchen man in einem Bade unmittelbar unter Verwendung der Metachrombeize (Ammoniumbichromat) färben und chromieren kann:

Metachrombordeaux B (A) Pikraminsäure → m-Phenylendiamin und andere Diamine

Metachrombraun R (A) ,, → m-Amino-arylsulfamide.

Erganon- und Erganfarbstoffe (B) sind solche Komplexsalze, welche durch Einwirkung von Chromsalzen auf Hydroxyl- und Sulfogruppen enthaltende chromierbare Azofarbstoffe entstehen und neben ihrer Eignung für die Farblackbereitung die Eigenschaft besitzen, sich im Zeugdruck schon durch kurzes Dämpfen oder Alkalipassage auf der Faser befestigen zu lassen. In den letzten Jahren ist eine Anzahl von Patenten (G) erschienen, in welchen die Darstellung chrom- wie kupferhaltiger o-Oxyazofarbstoffe bekanntgegeben wurde, welche durch einfaches Auffärben in saurem Bade echte Beizenfärbungen geben sollen. Die durch Einwirkung von Chromfluorid und Natriumacetat erhaltenen Farbstoffe sollen in den Farbton- und Echtheitseigenschaften zwischen den chromfreien und nachchromierten Farbstoffen stehen, die mit alkalischen Chromoxydlösungen erhaltenen dagegen so echt wie die nachchromierten sein.

Disazo- und Polyazofarbstoffe.

Die Betrachtung der Disazofarbstoffe erfolgt nach den in der Einleitung besprochenen 3 Klassen. Wenn auch darunter die färberische Übersicht leidet, so ist dem Zwecke dieses Buches entsprechend der chemische Zusammenhang gewahrt.

Primäre Disazofarbstoffe.

Die einfachste Verbindung bildet sich durch Einwirkung von diazotiertem Anilin auf Oxy-azobenzol:

$$C_6H_5-N{=}N-C_6H_3(OH)-N{=}N-C_6H_5$$

Die Darstellung geschieht durch Einwirkung von Diazoverbindungen auf einen Oxy- oder Amino-azofarbstoff.

Die in dieser Gruppe erzielten Färbungen beschränken sich im wesentlichen auf Braun und Blauschwarz, letzteres kommt als Ersatz des Blauholzes in Betracht, zumal die Farbstoffe gute Wasch- und Walkechtheit besitzen. Die Verschiebung des Farbtones nach Schwarz ist durch die mittelständige Naphthalingruppe erklärlich[1]).

Einzelne Farbstoffe.

Lederbraun (Gr-E) = p-Phenylendiamin ↘ p-Phenylendiamin ↗ m-Phenylendiamin

Resorcinbraun (A) (K) = m-Xylidin ↘ Sulfanilsäure ↗ Resorcin

Naphtholblauschwarz S (C) p-Nitranilin (sauer gekuppelt) ↘ Anilin (alkalisch gekuppelt) ↗ H-Säure
(und andere Namen)

von der Konstitution:

$$C_6H_5-N{=}N-C_{10}H_2(OH)(NH_2)(SO_3H)_2-N{=}N-C_6H_4\cdot NO_2$$

Sekundäre unsymmetrische Disazofarbstoffe.

Der einfachste Farbstoff dieser Art entsteht durch Einwirkung von Phenol auf diazotiertes Amino-azobenzol:

$$C_6H_5-N{=}N-C_6H_4-N{=}N-C_6H_4-OH$$

Alle aus Amino-azobenzol (-Toluol) (-Xylol) hergestellten und mit Naphtholresten gekuppelten Verbindungen zeigen rote Färbungen. Hier steht in der Mitte zwischen den Azogruppen ein Benzolkern. Steht dagegen in der Mitte zwischen den Azogruppen ein Naphthalinkern, so erhält man schwarze Farbstoffe. Die ersten schwarzen Farbstoffe wurden so erzeugt.

---

[1]) Vgl. hierzu v. Weinberg: Kinetische Stereochemie usw. S. 87ff.

Von dem Einwirkungsprodukt des β-Naphthols auf diazotiertes Amino-azobenzol leiten sich eine Anzahl roter, sehr waschechter Farbstoffe ab, die Biebricher Scharlache und Croceine u. a. heißen:

Sudan III (A) aus Amino-azobenzol → β-Naphthol (granat)
Tuchrot G (By) aus Amino-azobenzol → 1-Naphthol-4-sulfosäure (rot)
Tuchrot B (By) aus Amino-azotoluol → 1-Naphthol-4-sulfosäure (rot)
Brillantcrocein M (C) aus Amino-azobenzol → 2-Naphthol-6-8-disulfosäure (rot)
Tuchrot B (Gr-E) aus Amino-azotoluol → 2-Naphthol-3-6-disulfosäure R (braunrot).

Farbstoffe[1]) aus Amino-azobenzolsulfosäure sind:

Tuchscharlach G (K) aus Amino-azobenzol-monosulfosäure → β-Naphthol (rot)
Doppelscharlach (K) [Biebricher Scharlach[2])] aus Aminoazobenzol-disulfosäure → β-Naphthol (bläulichrot)
Croceinscharlach 3 B (By) aus Amino-azobenzolsulfosäure → 2-Naphthol-8-sulfosäure.

Von den schwarzen Farbstoffen ist zu erwähnen:

Viktoriaschwarz B (By) aus Sulfanilsäure → α-Naphthylamin → 1-8-Dioxynaphthalin-4-sulfosäure
Naphthylblauschwarz N (C) aus 1-Naphthylamin-4-6-(7-)disulfosäure → α-Naphthylamin → Aminonaphthol-äthyläther
Naphtholschwarz B (C) aus 2-Naphthylamin-6-8-disulfosäure → α-Naphthylamin → β-Naphthol-disulfosäure R
Naphthylaminschwarz D (C) aus 1-Naphthylamin-3-6-disulfosäure-a-Naphthylamin → α-Naphthylamin
Anthrazitschwarz B, R (C) 1-Naphthylamin-3-6-disulfosäure → α-Naphthylamin → Diphenyl-m-phenylendiamin
Diaminogenblaufarbstoffe (C) werden aus Acetyl-diamino-naphthalinsulfosäuren erhalten, wie folgt:

HO_3S–[Naphthalin]–NH_2 → (acetyliert) HO_3S–[Naphthalin]–$NH \cdot CO \cdot CH_3$ → (nitriert)

HO_3S–[Naphthalin]($NH \cdot CO \cdot CH_3$)–NO_2 → (reduziert) HO_3S–[Naphthalin]($NH \cdot CO \cdot CH_3$)–NH_2

Die letztere Säure wird diazotiert, mit α-Naphthylamin gekuppelt und z. B. mit Naphthol-disulfosäure R wiederum gekuppelt. Nach Ab-

---

[1]) Es ist bemerkenswert, daß diese Farbstoffe schon so viel Verwandtschaft zur Baumwollfaser zeigen, daß sie ohne Beize auf Baumwolle aufziehen.

[2]) Erfunden von R. Nietzki 1879 bei Kalle & Co.; vgl. Nachruf von Rupe: Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 51, S. 1. 1919.

spaltung der Acetylgruppe wird der entstehende Farbstoff (z. B. mit R-Säure: Diaminogenblau G) auf ungebeizte Baumwolle aufgefärbt (grünlichblau), auf der Faser diazotiert und mit β-Naphthol gekuppelt, wobei ein wertvolles Blau entsteht. Die weitere Diazotierung ist möglich, weil es sich um ein p-Diamin handelt.

Sekundäre symmetrische Disazofarbstoffe

(substantive Baumwollfarbstoffe und verwandte Klassen).

Die in diesem Abschnitt zu besprechenden Farbstoffe leiten sich meist von Diaminen ab, welche zweimal diazotiert und zweimal mit ein und derselben oder zwei verschiedenen Komponenten gekuppelt sind. Daneben sind alle diejenigen Dis- oder Polyazofarbstoffe eingeordnet, welche die gleichen, äußerst merkwürdigen und wertvollen Eigenschaften haben wie die erstgenannten Azofarbstoffe aus Diaminen.

Die bisher besprochenen Azofarbstoffe lassen sich nämlich auf Baumwolle nicht oder nur in einzelnen Fällen mit Hilfe von Tannin-, Brechweinstein- oder Metalloxydbeizen befestigen, während die in die neue Gruppe fallenden ohne Zuhilfenahme von Beize auf Baumwolle in neutralem oder schwach alkalischem Bade aufziehen. Der erste Farbstoff dieser Art, welcher aber von keiner technischen Bedeutung gewesen ist, entstand durch Kupplung von Benzidin-sulfosäure

$$\begin{array}{l} C_6H_3\left\langle\begin{array}{l}NH_2\\SO_3Na\end{array}\right. \\ \quad | \\ C_6H_3\left\langle\begin{array}{l}SO_3Na\\NH_2\end{array}\right. \end{array}$$

mit Naphthylaminen,

entdeckt von Peter Griess[1]), ihm folgte der erste technisch wertvolle Farbstoff von P. Böttiger aus Benzidin selbst und 2 Mol. Naphthionsäure, der Kongo.

Diese Entdeckung rief eine vollständige Umwälzung in der Baumwollfärberei hervor. Litten auch anfänglich die Farbstoffe noch an geringer Echtheit, so gelang es, auch diesem Mangel durch Nachbehandlung auf der Faser und nach Einführung anderer Komponenten abzuhelfen.

Konstitution und Färbevermögen. Über die Konstitution der Farbstoffe wäre zu bemerken, daß auch vom Benzol wie vom Naphthalin sich ableitenden p-Diamine bei der Tetrazotierung und zweifachen Kupplung schon schwach direktziehende Farbstoffe geben, daß sich diese Eigenschaft beim Benzidin verstärkt, und daß sie den Substitutionsprodukten des Benzidins zum Teil ebenfalls eigen ist.

Im Benzidin (dem p-p'-Diamino-diphenyl) ist offenbar die p-Stellung der Amine zur Verknüpfungsstelle der Benzolreste für die Erzielung direktziehender Farbstoffe wichtig, denn das o-p'-Diaminodiphenyl färbt die ungebeizte Baumwolle nur ganz schwach an. Auch durch bestimmte Substitution im Kern, und zwar in m-Stellung zu den Aminogruppen, geht die Eigenschaft des Benzidins, direktziehende Farbstoffe

[1]) Nachruf auf Peter Griess: Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 24, R. XXXIV u. f. 1891.

zu liefern, völlig verloren wie der Fall des 2-2′-Dichlor-4-4′-diaminodiphenyls oder der 4-4′-Diaminodiphenyl-2-2′-disulfosäure:

NH_2

—Cl bzw. Sulfogruppe

—Cl bzw. Sulfogruppe

NH_2

beweist, welche keine substantiven Farbstoffe liefern.

Dagegen geben Diaminocarbazol, Benzidinsulfon und Diaminofluoren wieder trotz besetzter m-Stellung substantive Farbstoffe:

NH_2	NH_2	NH_2
NH	SO_2	CH_2
NH_2	NH_2	NH_2
Diaminocarbazol	Benzidinsulfon	Diaminofluoren.

Endlich erhält man aus Basen wie

NH_2	NH_2	NH_2	NH_2	NH_2
N	N=O	NH	NH	CH
‖	‖		CO	‖
N	N		NH	CH
NH_2	NH_2	NH_2	NH_2	NH_2
Diamino azobenzol	Diamino-azoxybenzol	Diamino-diphenylamin	Diaminodiphenyl-harnstoff	Diaminostilben

ihren Substitutionsprodukten und Homologen substantive Farbstoffe, von denen solche mit Diaminostilben-, Diamino-diphenylamin- und Diamino-diphenyl-harnstoffresten im Handel sind.

Man hat ferner die Entdeckung gemacht, daß Farbstoffe, welche 2-Amino-5-oxy-naphthalin-7-sulfosäure (J-Säure)

HO_3S— —NH_2

OH

als mittelständige Komponente, und zwar 2 Mol. entweder durch die Ketogruppe:

$$HO_3S-C_{10}H_5(OH)-NH-CO-NH-C_{10}H_5(OH)-SO_3H$$

oder in folgender Weise verbunden:

$$HO_3S-C_{10}H_5(OH)-NH-C_{10}H_5(OH)-SO_3H$$

endlich gar nur als endständige Komponente enthalten, substantive sind.

Endlich zeigen Farbstoffe, welche als endständige Komponente eine Anzahl miteinander verketteter Clevesäure-Moleküle (1,6- und 1,7-Naphthylamin-sulfosäure) enthalten, die Eigenschaften substantiver Farbstoffe.

Es scheint, daß die Konstitution dieser Farbstoffe ihnen die Fähigkeit verleiht, von der Baumwollfaser als Kolloid adsorbiert zu werden, so daß hier ein rein physikalischer Färbevorgang zu verzeichnen ist. Die substantiven Azofarbstoffe zeigen im allgemeinen lange nicht die Echtheit auf der Faser wie die meisten sauren Wollfarbstoffe. Auch werden die Farbbäder bei weitem nicht so gut ausgezogen und müssen deshalb, um den Verlust an Farbstoff zu vermeiden, solange wie möglich unter Ergänzung des wirklich verbrauchten Farbstoffes verwandt werden.

Es sei erwähnt, daß die substantiven Baumwollfarbstoffe zum Teil auch im neutralen Bade Wolle und Seide anfärben, so daß ihre Verwendung für Halbwolle und Halbseide einen großen Umfang angenommen hat; gesucht sind namentlich solche, welche die tierische Faser nicht anfärben.

Über die Wirkung der Komponenten wäre zu sagen, daß im allgemeinen aus Diaminen mit Phenolen und Salicylsäure (bzw. o-Kresotinsäure) gelbe, mit Naphthylamin-sulfosäuren rote, mit Naphthol-sulfosäuren rotviolette bis violette und mit Aminonaphthol-sulfosäuren blauviolette bis blaue Färbungen entstehen. Grüne und schwarze Farbstoffe sind meist Polyazofarbstoffe, entweder in Substanz oder auf der Faser erzeugt.

Der Eintritt der Methoxygruppe in das Diamin verschiebt den Farbton nach Blau hin, was zur Verwendung des Dianisidins:

$$H_2N-C_6H_3(OCH_3)-C_6H_3(OCH_3)-NH_2$$

geführt hat. Auch die Wirkung der Methylgruppe ist ähnlich, aber schwächer, und hat die Anwendung von Tolidin gefördert:

$$H_2N-C_6H_3(CH_3)-C_6H_3(CH_3)-NH_2$$

Äthoxy-, Chlor- und Nitroderivate haben geringe Bedeutung.

Die Zahl der Komponenten läßt eine große Mannigfaltigkeit, wie bei allen Azofarbstoffen, zu. Da die Kupplung mit dem ersten Molekül schnell, mit dem zweiten langsam verläuft, so ist eine solche mit verschiedenen Komponenten ausführbar. Dabei ist es möglich, auch nach der Kupplung mit einem Molekül die Diazoverbindung zum Phenol „umzukochen". So erhaltene Farbstoffe haben nur geringe Verwandtschaft zur Baumwollfaser.

Eine ganz andere Möglichkeit der Darstellung der Benzidinfarbstoffe besteht in der Oxydation von Anilin-azofarbstoffen mit Braunstein in schwefelsaurer Lösung, wobei sich die Phenylreste zu einem Diphenylabkömmling verknüpfen. Technische Bedeutung hat die schöne Methode nicht erlangt.

Farbstoffe aus p-Phenylendiaminen.

Toluylengelb (Gr-E) Toluylendiaminsulfosäure ↗ Nitro-m-phenylendiamin ↘ Nitro-m-phenylendiamin

Toluylenorange RR (Gr-E) Toluylendiaminsulfosäure ↗ β-Naphthylamin ↘ β-Naphthylamin

Diphenylechtschwarz (Gy) p-Diaminoditolylamin ↗ 2-Amino-8-naphthol-6-sulfosäure ↘ m-Tuluylendiamin.

Farbstoffe aus Benzidin und Homologen.

Der Farbstoff aus Benzidin mit 2 Mol. Naphthionsäure (Kongo) ist stark säureempfindlich und konnte sich deshalb anfangs keinen Eingang in die Färberei verschaffen. Er wird schon durch die Kohlensäure der Luft gebräunt, durch Mineralsäure aber rein blau (Kongopapier als Indicator) gefärbt. Besser ist Benzopurpurin 4 B aus o-Tolidin. Die Farbstoffe, welche Sulfosäuren des α-Naphthylamins enthalten, sind säureempfindlicher als die des β-Naphthylamins.

Farbstoffe aus Benzidin.

Chrysamin G (By) aus Benzidin ↗ Salicylsäure ↘ Salicylsäure (gelb)

Benzoorange R (By) aus Benzidin ↗ Salicylsäure ↘ Naphthionsäure (orange)

Pyraminorange 3 G (B) aus Benzidin ↗ m-Phenylendiamindisulfosäure ↘ Nitro-m-phenylendiamin

Kongo (A) aus Benzidin ↗ Naphthionsäure ↘ Naphthionsäure (rot)

Kongokorinth G (A) aus Benzidin ↗ Naphthionsäure ↘ 1-Naphthol-4-sulfosäure

Diaminscharlach B (C) aus Benzidin ↗ 2-Naphthol-6-8-disulfosäure ↘ Phenol
und nachfolgendes Äthylieren (säureecht!)

Bordeaux C O V (A) aus Benzidin ↗ 2-Naphthol-8-sulfosäure ↘ 2-Naphthol-8-sulfosäure (violett)

Dianilblau R (M) aus Benzidin ↗ Chromotropsäure ↘ Chromotropsäure (blau)

Diaminblau B B (C)
oder
Dianilblau H 2 G (M)
oder
Benzoblau B B (By)
} aus Benzidin ↗ H-Säure ↘ H-Säure (blau)

Die Farbänderungen beim Ersatz des Benzidins durch Substitutionsprodukte oder Homologe seien an folgenden Beispielen gezeigt: mit Dichlorbenzidin.

Acetopurpurin 8 B (A) aus 3-3′-Dichlorbenzidin ↗ 2-Naphthylamin-3-6-disulfosäure ↘ 2-Naphthylamin-3-6-disulfosäure (blaurot)

Mit Tolidin:

Toluylenorange R (Gr-E) aus o-Tolidin ↗ m-Toluylendiaminsulfosäure ↘ m-Toluylendiaminsulfosäure
$CH_3 : NH_2 : NH_2 : SO_3H = 1 : 2 : 4 : 6$
(rötlich orange).

Benzopurpurin 4 B (By) aus o-Tolidin ↗ Naphthionsäure ↘ Naphthionsäure

ist blauer und weniger säureempfindlich als Kongorot.

Kongokorinth B (A) (By) ist der dem Kongokorinth (G) entsprechende Farbstoff aus Tolidin, er gibt braunviolette Färbungen gegenüber der braunroten des Benzidinderivates.

Azoblau (By) (A) aus Tolidin ↗ 1-Naphthol-4-sulfosäure ↘ 1-Naphthol-4-sulfosäure

ist der erste blaue direktziehende Azofarbstoff (Duisberg 1885), welcher in den Handel kam.

Es folgten dann wertvollere Marken, wie Dianilblau B (M), das Tolidinderivat, welches dem Dianilblau R entspricht, Benzopurpurin 10 B (By, K, A, Gr-E, t-M) aus

Dianisidin ↗ Naphthionsäure ↘ Naphthionsäure.

Das dem Azoblau entsprechende Dianisidinderivat, das Benzoazurin G (A, By) ist blauer als das Tolidinderivat, ferner sei erwähnt:

Chicagoblau 6 B (A) oder
Diaminreinblau F F (C)
Brillantbenzoblau 6 B (By)
Oxaminreinblau 6 B (B)
} Dianisidin ↗ 1-Amino-8-naphthol-2-4-disulfosäure ↘ 1-Amino-8-naphthol-2-4-disulfosäure

Aus anderen Basen:

Baumwollgelb G (B) aus p-p'-Diamino-diphenylharnstoff ↗ Salicylsäure ↘ Salicylsäure

(entstanden durch Behandlung der Amino-azoverbindungen mit Phosgen)

Diamingoldgelb (C) aus 1-5-Naphthylendiamin-3-7-disulfosäure ↗ Phenol ↘ Phenol

und nachfolgendes einseitiges Äthylieren.

Aus Diamino-stilbendisulfosäure

$$\begin{array}{l} CH-C_6H_3\begin{cases} NH_2 \\ SO_3Na \end{cases} \\ \| \\ CH-C_6H_3\begin{cases} SO_3Na \\ NH_2 \end{cases} \end{array}$$

lassen sich gelbe Farbstoffe erzeugen, so Hessisch Purpur N (L) mit β-Naphthylamin als Komponente und Brillantgelb (L) (By) (Gr-E) mit Phenol als Komponente, daraus erhält man durch Äthylieren das alkaliunempfindliche Chrysophenin oder Aurophenin.

Sulfonazurin D (By) aus Benzidinsulfon-disulfosäure ↗ Phenyl-β-naphthylamin ↘ Phenyl-β-naphthylamin (blau)

Rouge de St. Denis aus Diamino-azoxytoluol ↗ 1-Naphthol-4-sulfosäure ↘ 1-Naphthol-4-sulfosäure.

Letzteres wird in stark alkalischem Bade gefärbt und besitzt nur noch geschichtliche Bedeutung.

Trypanfarbstoffe sind Benzidin bzw. Tolidinfarbstoffe, welche abtötende Wirksamkeit gegen Trypanosome haben.

Farbstoffe aus J-Säure.

Die 2-Amino-5-oxy-naphthalin-7-sulfosäure (J-Säure)

HO_3S—[Naphthalinring]—NH_2, mit OH

besitzt, wie schon ausgeführt, die Eigenschaft, Farbstoffe zu liefern, welche auf ungebeizter Baumwolle ziehen.

Eine Anwendungsform besteht in der Einwirkung von Phosgen oder Thiophosgen auf die J-Säure und weiterer Kupplung von zwei gleichen oder verschiedenen Diazoverbindungen mit dem gebildeten Harnstoffabkömmling:

(bzw. CS)

HO_3S—[Naphthalinring mit OH]—NH—CO—NH—[Naphthalinring mit OH]—SO_3H

eine andere in der Einwirkung von Äthylen-halogeniden oder Chloracetylchlorid auf die J-Säure und Kupplung der entstandenen Verbindung mit zwei Diazoverbindungen.

Endlich kann die Einwirkung von Phosgen und Diazoverbindungen in umgekehrter Reihenfolge geschehen. Die Farbstoffe kommen unter dem Namen *Benzoechtscharlache* (By) in den Handel, sie sind säure-, aber nicht licht- und waschecht.

Benzoechtscharlach 4 B S (By) ist z. B. die Kombination des Harnstoffderivates mit 1 Mol. Anilin und Acetyl-p-phenylendiamin.

Die *Benzolichtfarbstoffe* (By) sollen Disazofarbstoffe mit endständiger Aryl-J-Säure sein, wobei die Mittelkomponente für die Lichtechtheit entscheidend ist. Auch violette, direktziehende Farbstoffe sind auf diese Weise erhalten worden, z. B.

1-Naphthylamin-2-sulfosäure → α-Naphthylamin → J-Säure,

ebenso sind blaue Farbstoffe aus H-Säure → p-Xylidin (α-Naphthylamin, Kresidin) → J-Säure darstellbar.

Verschieden von diesen sind die sog. *Rosanthrene*, Monoazofarbstoffe der Aminobenzoyl-J-Säure, letztere erhalten durch Einwirkung von p-Nitro-benzoylchlorid auf J-Säure und nachfolgender Reduktion. Läßt man auf dieses Derivat

$$HO_3S-C_{10}H_4(OH)-NH-CO-C_6H_4-NH_2$$

z. B. diazotiertes Anilin wirken, so erhält man einen Monoazofarbstoff,

$$HO_3S-C_{10}H_3(OH)(N=N-C_6H_5)-NH-CO-C_6H_4-NH_2$$

dessen freie Aminogruppe als „extern" bezeichnet wird, weil sie die nochmalige Diazotierung und Kombination mit β-Naphthol auf der Faser meist ohne *wesentliche* Farbänderung, nur unter Verbesserung der Echtheit, gestattet; alle diese Farbstoffe sind säureecht.

Auch können diazotierte Rosanthrene nochmals mit p-Aminobenzoyl-J-Säure kombiniert werden, endlich hat man so Trisazofarbstoffe mit grünem Ton erhalten (By).

Polyazofarbstoffe für Baumwolle.

Für die Darstellung dieser Farbstoffe kommen 2 Methoden in Betracht:

1. das Ausfärben von Disazofarbstoffen auf Baumwolle und a) nachfolgendes Diazotieren auf der Faser bei Vorhandensein einer freien Aminogruppe und Kuppeln mit Phenolen bzw. Aminen oder b) Kuppeln auf der Faser mit einer *Diazoverbindung*;
2. die Darstellung von Polyazofarbstoffen in Substanz.

Die Bedeutung dieser Farbstoffe liegt auf dem Gebiete der grünen und schwarzen Marken.

Die unter 1. genannten Farbstoffe nennt man Entwicklungsfarbstoffe. Die am meisten gebrauchten Entwickler für auf der Faser diazotierte Farbstoffe (Gruppe 1a) sind: Phenol, Resorcin, β-Naphthol, m-Phenylen-diamin, Amino-diphenylamin, Äthyl-β-naphthylamin, 2-Amino-8-oxynaphthalin-6-sulfosäure, 2-3-Dioxynaphthalin-6-sulfosäure, Phenylmethyl-pyrazolon und Nitrobenzidin.

Die gefärbte Baumwolle wird in einem Bade mit Natriumnitrit und Salzsäure kalt behandelt und die auf der Faser entstandene Diazoverbindung (welche lichtempfindlich ist) in einem weiteren Bade mit dem betreffenden Entwickler gekuppelt.

Der Ton der Färbung wird dadurch tiefer und die Echtheit bedeutend verbessert.

Solche diazotierbare Farbstoffe sind z. B.:

Diazoschwarz B (By) aus Benzidin $\begin{cases} \nearrow \text{1-Naphthylamin-5-sulfosäure} \\ \searrow \text{1-Naphthylamin-5-sulfosäure} \end{cases}$

entwickelt mit β-Naphthol oder mit m-Phenylendiamin

Diaminschwarz R O (C) aus Benzidin $\begin{cases} \nearrow \text{2-Amino-8-naphthol-6-sulfosäure} \\ \searrow \text{2-Amino-8-naphthol-6-sulfosäure} \end{cases}$

alkalisch gekuppelt [bei saurer Kupplung entsteht das Diaminviolett N (C)]. Sie kommen meist unter dem Namen Diazolichtfarbstoffe (By), Diazanilfarbstoffe (M), Diaminazofarbstoffe (C) in den Handel.

Manchmal werden die Ausfärbungen der Benzidinfarbstoffe auch ohne Diazotieren durch einfaches Nachbehandeln mit Kupfersalzen lichtechter und im Ton tiefer, beim Waschen verschwindet jedoch diese Verschiebung des Tones wieder. Endlich sind vielfach Farbstoffe, welche endständig Resorcin oder m-Phenylendiamin enthalten, zur Nachbehandlung mit Formaldehyd empfohlen worden [Formalechtfarbstoffe (Gy), Naphthoformfarbstoffe (K), Plutoformfarbstoffe (By), Benzoformfarbstoffe (By), Diaminaldehydfarbstoffe (C)]. Leider ist die Lichtechtheit dieser Farbstoffe gering.

Bei der Kupplung von Farbstoffen mit Diazoverbindungen (Gruppe 1b) wird fast ausschließlich eine Lösung von diazotiertem p-Nitranilin verwandt. Voraussetzung ist, daß die Farbstoffe noch kupplungsfähig sind. Diese Entwicklungsfarbstoffe kommen unter dem Namen Parafarbstoffe (By), Paraphorfarbstoffe (M) und Diamin-nitrazolfarbstoffe (C) in den Handel.

Das Verfahren wird häufig auch auf andere Töne wie Schwarz übertragen.

Die in Substanz erzeugten Polyazofarbstoffe (Gruppe 2) sind natürlich auch wiederum der Entwicklung zugänglich.

Farbstoffe, welche durch Diazotierung von Benzidinfarbstoffen mit freier Aminogruppe und Kupplung mit neuer Komponente entstehen, sind z. B.:

Diazoblauschwarz R S (By) aus Benzidin $\begin{cases} \nearrow \alpha\text{-Naphthylamin} \rightarrow \text{H-Säure} \\ \searrow \text{H-Säure.} \end{cases}$

Es gibt dunkelblauen Ton, kann wiederum diazotiert und entwickelt werden, wobei die Färbung waschecht grau- bis blauschwarz wird.

Kolumbiaschwarz R (A) ist ein Farbstoff aus Tolidin

Tolidin ↗ 2-Amino-8-naphthol-3-6-disulfosäure → m-Toluylendiamin
Tolidin ↘ m-Toluylendiamin.

Auf andere Weise zusammengesetzt sind Farbstoffe, welche entstehen, wenn man auf Benzidinfarbstoffe eine Diazoverbindung wirken läßt.

Diese sind auch erhältlich, wenn man auf diazotiertes Benzidin erst eine Komponente wirken läßt und dann eine neue diazotierte Base zugibt, ehe man die zweite Benzidinkomponente kuppelt.

$$D \begin{cases} \nearrow \overset{(1)}{K} \leftarrow \overset{(2)}{D_1} \\ \searrow \overset{(3)}{K_1}. \end{cases}$$

Als Beispiel sei Patentdianilschwarz EB (M)

Benzidin ↗ H-Säure ← Anilin
Benzidin ↘ m-Phenylendiamin

genannt.

Grüne Farbstoffe entstehen mit Phenol oder Salicylsäure als einer Komponente. Diamingrün B (C), [Dianilgrün (M), Oxamingrün (B)] entsteht aus

Benzidin ↗ Phenol
Benzidin ↘ H-Säure ← p-Nitranilin

und war der erste grüne Azofarbstoff (1891).

Chloramingrün enthält als diazotierte zweite Base Dichloranilin.

Farbstoffe, welche vier Azogruppen enthalten, sind z. B.: Hessischbraun BBN (L)

Benzidin ↗ Resorcin ← Sulfanilsäure
Benzidin ↘ Resorcin ← Sulfanilsäure

ferner

Dianilschwarz PR (M):

Benzidinmonosulfosäure ↗ 2-Amino-8-naphthol-6-sulfosäure → m-Phenylendiamin
Benzidinmonosulfosäure ↘ 2-Amino-8-naphthol-6-sulfosäure → m-Phenylendiamin.

Dieser Farbstoff ist noch entwickelbar mit diazotiertem p-Nitranilin.

Azofarbstoffe auf der Faser.

Die zum Färben benutzten Azofarbstoffe sind infolge der vorhandenen Sulfogruppen löslich, und ihre Echtheit auf der Baumwollfaser ist deshalb auch von dem Grad der Löslichkeit in Wasser und Alkali abhängig. Es liegt nahe, die Bildung des Azofarbstoffes auf der Baumwolle selbst vor sich gehen zu lassen, wobei es dann nicht mehr nötig ist, sie mit Sulfogruppen auszustatten. Erst 1890 hatten diese Versuche Erfolg mit der Kupplung p-Nitranilin → β-Naphthol. Man erzeugt derartige Färbungen, indem man das Gewebe mit einer Lösung der Komponente tränkt (Lösung von β-Naphthol in Natronlauge) und nach dem Tränken in eine mit Natriumacetat versetzte Lösung von diazotiertem p-Nitranilin eintaucht.

Die Herstellung der Diazolösung kann aber auch umgangen werden. Seit die Entdeckung von C. Schraube und C. Schmidt[1]) die Umwandlung der Diazoverbindungen mit Alkali in haltbare Nitrosaminoverbindungen gestattete [Nitrosamin (B)], kann man bei Eismangel (tropische Länder) und für den Zeugdruck (s. später) diese verwenden. Andere Methoden sind Eindampfen der Diazosalze z. B. mit Alaun im Vakuum oder Darstellung von schwerlöslichen Diazosalzen z. B. von Naphthalinsulfosäuren [z. B. $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N_2SO_3 \cdot C_{10}H_7 + SO_3Na \cdot C_{10}H_7 + H_2O$ Paranil (A)].

Diazotiertes haltbares p-Nitranilin kommt als Nitrosaminrot (B), Azophorrot P N (M), Nitrazol C (C), Paranil (A), Azogenrot (K) oder Benzonitrol (By) in den Handel.

Das p-Nitranilinrot, Pararot, aus p-Nitranilin → β-Naphthol, ist von ähnlicher Färbung wie das mittels Alizarin erzeugte Türkischrot (siehe dort), nur etwas gelbstichiger und wesentlich unechter. Zur Verbesserung des ersteren Mangels wird dem β-Naphthol ein Zusatz von 10% 2-Naphthol-7-sulfosäure gegeben [Naphthol R (M)], wodurch die Färbungen blaustichiger werden. Die genannte Säure kommt auch als Nuanciersalz (C) in den Handel. Ein weiterer ganz außerordentlicher Fortschritt wurde aber durch Verwendung von Abkömmlingen der 2-Oxy-naphthalin-3-carbonsäure an Stelle des β-Naphthols erzielt. Der erste Vertreter dieser neuen Kupplungskomponenten war das Naphthol A S (Gr-E), seiner Konstitution nach das Anilid der erwähnten Säure:

$$C_{10}H_6(OH)(CONH \cdot C_6H_5)$$

dem sich ähnliche wie Naphthol B S, Naphthol B O, Naphthol R L und Naphthol S W (Gr-E) anschlossen.

Dem Pararot haftet nämlich der Nachteil an, daß die mit β-Naphthol getränkte Faser erst getrocknet werden muß, ehe die Kupplung erfolgt, was in der Garnfärberei unmöglich war. Die genannten Komponenten gestatten die Kupplung in feuchtem Zustande, weil die Verbindungen schon eine gewisse Verwandtschaft zur Faser haben und ihre Empfindlichkeit gegen die Kohlensäure der Luft durch einen Zusatz von Formaldehyd weiter herabgemindert werden kann. Die Komponenten für das „Griesheimer Rot“ lassen sich folgendermaßen kennzeichnen. Naphthol B S liefert rote, aber blaustichigere Töne wie Naphthol A S, Naphthol B O dient zur Herstellung von Bordeauxtönen, Naphthol R L gibt die lichtechtesten Rosa- und Rotfärbungen der Gruppe, Naphthol S W ist eine neue wertvolle Kupplungskomponente für schwarze Färbungen.

Als Diazokomponenten für alle solche Kupplungen finden Verwendung neben p-Nitranilin m-Nitranilin, nitrierte und chlorierte Toluidine, Anisidin und Substitutionsprodukte, Benzidin, Tolidin, Dianisidin, Amino-azobenzol und Amino-azotoluol u. a. m. Sie kommen unter den verschiedensten Namen in den Handel, z. B.:

[1]) Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 27, S. 514. 1894.

Nitro-toluidinorange, Azoorange, Azorosa NA, Chloranisidinscharlach, Naphthylaminbordeaux und Azophorschwarz (M) für Kombinationen mit β-Naphthol.

Echtorange G, Echtrot GL und 3GL, Echtrot B, Echtscharlach G und R, Echtblausalz B (Gr-E) für die Griesheimer Komponenten, insgesamt etwa 20 Farbbasen im Handel.

Tuscalinorange, Tuscalinrot, Nigrophor (B), für Kombinationen mit β-Naphthol.

Durch richtige Wahl hat man so Farbtöne von Orange bis Schwarz zur Verfügung. Die Färbungen mit der Reihe des Naphthol AS, BO, BS, RL und SW sind in bezug auf Echtheit und Farbton von großer und immer steigender Bedeutung und scheinen die bisher bekannten zu verdrängen.

Auch in der Zeugdruckerei findet das Verfahren vielseitige Anwendung. Es kommt hier der Aufdruck der diazotierten Basen auf die mit den verschiedenen Naphtholverbindungen grundierten Basen in Betracht (Eisfarbstoffe) oder neuerdings die Verwendung der sog. Rapidechtfarbstoffe (Gr-E), Produkte, welche Naphtholderivat und Diazosalz vereinigt enthalten. Die Färbung wird nach dem Aufdruck durch Verhängen oder Dämpfen und eine Passage durch ein heißes Essigsäure-Glaubersalzbad entwickelt.

Stilbenfarbstoffe.

Läßt man konz. Natronlauge auf p-Nitro-toluol-o-sulfosäure einwirken, so erhält man wichtige Farbstoffe, welche offenbar Stilbenderivate sind, weil sie bei durchgreifender Reduktion in p-p -Diaminostilbendisulfosäure übergehen. Die Zusammensetzung der Farbstoffe wechselt je nach Konzentration der Natronlauge, Temperatur und Dauer der Einwirkung. Die Farbstoffe Sonnengelb, Curcumin S, Naphthamingelb G enthalten alle neben nicht färbender Dinitrodibenzylsulfosäure Azoxy-azodistilben-tetrasulfosäure:

$$\begin{array}{lllll}
 & SO_3Na & & SO_3Na & \\
 & | & & | & \\
CH - & C_6H_3 - N{=}N - & & C_6H_3 - & CH \\
\| & & & & \| \\
CH - & C_6H_3 - N{=}N - & & C_6H_3 - & CH \\
 & | \quad\; \| & & | & \\
 & SO_3Na\ O & & SO_3Na &
\end{array}$$

Daneben sollen andere Verbindungen, insbesondere Dinitro-azodistilben-tetrasulfosäure (s. Mikadogelb), vorhanden sein. Man erhält mit solchen Marken wasch- und chlor-, aber mäßig licht- und säureechtes Gelb auf Baumwolle im alkalischen Bade.

Mikadogelb (u. a. Namen) entsteht durch Oxydation des Curcumins S und auch durch Reduktion von Dinitrostilben-disulfosäure und enthält Dinitro-azodistilben-tetrasulfosäure:

$$\begin{array}{lllll}
 & SO_3Na & & SO_3Na & \\
 & | & & | & \\
CH - & C_6H_3 - N{=\!=\!=\!=}N - & & C_6H_3 - & CH \\
\| & & & & \| \\
CH - & C_6H_3 - NO_2 \quad O_2N - & & C_6H_3 - & CH \\
 & | & & | & \\
 & SO_3Na. & & SO_3Na &
\end{array}$$

Mikadoorange (u. a. Namen) entsteht bei Gegenwart reduzierender Mittel und soll im wesentlichen Disazo-distilben-tetrasulfosäure enthalten:

```
      SO3Na          SO3Na
       |              |
CH—C6H3—N=N—C6H3—CH
||                   ||
CH—C6H3—N=N—C6H3 - CH
       |              |
      SO3Na          SO3Na
```

Diphenylcitronin G (Gy) besteht aus Kondensationsprodukten von Dinitro-stilbendisulfosäure mit Aminen, z. B.:

```
      SO3Na
       |
CH—C6H3—N=N—C6H5
||
CH—C6H3—N=N—C6H5
       |
      SO3Na
```

Pyrazolonfarbstoffe.

Diese Farbstoffe bilden eine besondere Gruppe, weil bei ihnen die Azogruppe in einen heterocyclischen Ring, den Pyrazolonring eingreift. Sie bilden wertvolle, meist lichtechte gelbe Woll- und Lackfarbstoffe, welchen man früher zum Teil Hydrazonstruktur zuschrieb.

Tartrazin (B) (By) (M).

Man kennt zwei Synthesen, 1. die Einwirkung von 2 Mol. p-Phenylhydrazinsulfosäure auf 1 Mol. Dioxyweinsäure:

```
COOH            COOH                                   COOH
|  /OH          |                                      |
C<              CO + NH2·NH·C6H4·SO3H                  C=N·NH·C6H4·SO3H
|  \OH   Hydrat |                                 →    |
|  /OH    von   |                                      |
C<              CO + NH2·NH·C6H4·SO3H                  C=N·NH·C6H4·SO3H
|  \OH          |                                      |
COOH            OOOH                                   COOH
Dioxyweinsäure
```

In der zweiten Stufe wird der Pyrazolonring geschlossen:

```
          C6H4·SO3H                       C6H4·SO3H
          ·                               ·
          NH                              N
          |                              / \
          N  COOH           →           N   CO
          ||  |                         ||  |
HOOC—C - C                     HOOC·C—C
              ||                              ||
              N·NH·C6H4·SO3H                  N·NH·C6H4·SO3H
```

oder tautomer als Azoderivat geschrieben:

```
              C6H4·SO3H
              |
              N
             / \
            N   CO
            ||  |
HOOC—C—CH—N=N·C6H4·SO3H
```

2. Die Einwirkung von 1 Mol. Phenylhydrazin-p-sulfosäure auf 1 Mol. Oxal-essigester und weitere Einwirkung von 1 Mol. p-Diazobenzolsulfosäure:

$$\begin{matrix} CO_2C_2H_5 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CO_2C_2H_5 \end{matrix} + NH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4SO_3H = \begin{matrix} CO_2C_2H_5 \\ | \\ C{=}N{-}NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CO_2C_2H_5 \end{matrix} + H_2O$$

Es tritt dann Ringschluß zum Pyrazolonderivat ein:

$$\begin{matrix} & C_6H_4 \cdot SO_3H & \\ & | & \\ & NH & \\ & | & \\ & N \quad CO_2C_2H_5 & \\ & \| \quad | & \\ C_2H_5O_2C{-} & C{-}CH_2 & \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} C_6H_4 \cdot SO_3H \\ | \\ N \\ / \quad \backslash \\ N \qquad CO \\ \| \qquad | \\ C_2H_5O_2C{-}C{-}CH_2 \end{matrix} + \begin{matrix} OH \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H \\ \text{(p-Diazobenzolsulfosäure)} \end{matrix}$$

$$\rightarrow \begin{matrix} C_6H_4 \cdot SO_3H \\ | \\ N \\ / \quad \backslash \\ N \qquad CO \\ \| \qquad | \\ HOOC{-}C{-}CH{-}N{=}N \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H \end{matrix}$$

Durch unmittelbare Kupplung mit Pyrazolonderivaten entsteht: Flavazin L (M) oder Echtlichtgelb G (By) (Lackfarbstoff):

$$\begin{matrix} & N{=}N{-}C_6H_5 & \\ & | & \\ & CH & \\ H_3C{-}C & \diagup \quad \diagdown & CO \\ N & \text{———} & N{-}C_6H_4 \cdot SO_3Na \end{matrix}$$

aus Anilin → 1-p-Sulfophenyl-3-methyl-5-pyrazolon.

Äthylengelbmarken enthalten chlorierte Sulfanilsäuren. Flavazin S (M) besitzt an Stelle des Methyls die Carboxylgruppe. Pigmentchromgelb L (M) ist aus Toluidin → Methylphenyl-pyrazolon entstanden und dient als Lackfarbstoff. Pigmentechtgelb R (M) wird aus Toluidinsulfosäure dargestellt. Hervorzuheben ist, daß die Lichtechtheit der Farbstoffe offenbar von dem Vorhandensein o-ständiger Sulfogruppen günstig beeinflußt wird.

In den Dianilgelbmarken ist Primulinsulfosäure (s. dort) als diazotierte Base verwandt, so in der Marke 3 G (M) mit Acetessigester, in Dianilgelb R (M) mit 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon. Auch Kupplungsprodukte mit Acetessigsäure-anilid $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ finden als wichtige, sehr echte gelbe Lackfarbstoffe (Hansagelb) Verwendung, die das giftige Chromgelb ersetzen können.

Schlußbetrachtung. Wenn auch die Erfindung neuer Azofarbstoffe stark nachgelassen hat, weil für viele Bedürfnisse entsprechende Farbtöne vorhanden sind, so ist bei der Art der Bildung der Azofarbstoffe und dem Fortschritt der Entwicklung der organischen Chemie stets die Möglichkeit vorhanden, daß neue und wertvolle Komponenten aufgefunden werden. Es sind auch in verschiedenen Azofarbstoffgruppen

noch Lücken bestimmter Farbtöne vorhanden, soweit die Echtheit in Frage kommt. Immerhin werden aber nur solche Neuerungen wettbewerbsfähig sein, welche sich durch überraschende Echtheit und gleichzeitig Billigkeit auszeichnen. Die Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution liegen ziemlich klar, für die Beziehungen zwischen der Haftfestigkeit auf der Faser und der chemischen Konstitution fehlt jedoch jeder theoretische Zusammenhang. Die hier bekannten Tatsachen sind solche der Erfahrung; das Auffinden der J-Säure als Komponente in substantiven Farbstoffen lehrt, daß sich keine umfassenden Leitsätze für solche Beziehungen aufstellen lassen und der Zufall durchaus nicht ausgeschaltet ist.

Andererseits zeigt die Durcharbeitung des Gebietes der Oxynapthoesäurefarbstoffe, daß die Entwicklung noch nicht abgeschlossen ist und sich noch manches Wertvolle erhoffen läßt.

Diphenyl- und Triphenylmethanfarbstoffe.

Begriffsbestimmung und Einteilung.

Ersetzt man im Methan der Reihe nach die Wasserstoffatome durch Phenylreste, so kommt man zu den Kohlenwasserstoffen:

$H_3C - C_6H_5$ Toluol, $H_2C{<}^{C_6H_5}_{C_6H_5}$ Diphenylmethan, $HC{\leqslant}^{C_6H_5}_{C_6H_5}{}^{}_{C_6H_5}$ Triphenylmethan

und $\begin{matrix}H_5C_6 \\ H_5C_6\end{matrix}{>}C{<}\begin{matrix}C_6H_5 \\ C_6H_5\end{matrix}$ Tetraphenylmethan

Kommt dem Toluol die Rolle eines wichtigen Ausgangsstoffes für eine Reihe von Farbstoffen zu, so leiten sich in Einzelfällen vom Diphenylmethan und hauptsächlich vom Triphenylmethan Farbstoffe ab, welche sowohl in geschichtlicher, wissenschaftlicher wie technischer Hinsicht von Bedeutung sind. Das Tetraphenylmethan dagegen hat keinerlei Wert erlangt.

Die vom Di- und Triphenylmethan ableitbaren Farbstoffe werden jedoch niemals ausgehend von diesen Kohlenwasserstoffen hergestellt, sondern nach Methoden, bei welchen aminierte und hydroxylierte Verbindungen der Benzolreihe zusammengefügt werden.

Zur besseren Übersicht lassen sich die Farbstoffe in folgende Gruppen einteilen:

1. Diphenylmethanfarbstoffe (Auramin, Pyronin).
2. Triphenylmethanfarbstoffe.

a) Diamino-triphenylmethanfarbstoffe (Gruppe des Malachitgrüns).
b) Triamino-triphenylmethanfarbstoffe (Gruppe des Fuchsins).
c) Trioxy-triphenylmethanfarbstoffe (Gruppe des Aurins).
d) Abkömmlinge der Triphenylcarbinol-carbonsäure (Gruppe der Phthaleine und Rhodamine).

Die Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution bedürfen einer eingehenden Besprechung bei den einzelnen Farbstoffklassen. Der

Wert der Di- und Triphenylmethanfarbstoffe liegt in ihren schönen und klaren Tönen und in ihrer großen Farbkraft. Soweit sie basische Farbstoffe sind, finden sie auf mit Tannin gebeizter Baumwolle Verwendung[1]) als Sulfosäuren dagegen auf Wolle, ferner die Abkömmlinge der Triphenylcarbinol-carbonsäure (Phthaleine) vornehmlich auf Seide zur Erzielung leuchtender Farben, daneben im Wolldruck und für Lackfarben wie in der Papierfärberei.

Allen diesen Farbstoffen ist eine geringe Licht- und Waschechtheit eigen. Da die ersten künstlichen Farbstoffe, welche in den Handel kamen, zu dieser Klasse gehörten, so erklärt sich hieraus der schlechte Ruf, der in unberechtigter Weise bis auf den heutigen Tag den „Anilinfarbstoffen" als unecht angeheftet wird. Gegenwärtig haben die Triphenylmethanfarbstoffe mit Rücksicht auf die Unechtheit viel von ihrem ursprünglichen Verwendungsgebiet an wertvollere Farbstoffklassen abtreten müssen. Eine Besserung ihrer Mängel ist durch die Erfindung nachchromierbarer Triphenylmethanfarbstoffe erfolgt.

Diphenylmethanfarbstoffe.

Von dem Diphenylmethan leiten sich nur wenige Farbstoffe ab, welche einen technischen Wert besitzen. Zur Darstellung von Diphenylmethanderivaten stehen folgende Methoden zur Verfügung:

$$\underset{\text{Formaldehyd}}{HCHO} + \underset{\text{Anilin}}{NH_2 \cdot C_6H_5} = \underset{\text{Anhydroformanilin}}{CH_2{:}N \cdot C_6H_5} + H_2O$$

$$CH_2{:}N \cdot C_6H_5 + NH_2 \cdot C_6H_5 = \underset{\text{(unter Umlagerung)}}{CH_2{:}(C_6H_4 \cdot NH_2)_2}$$

Bei Verwendung von tertiären Basen bildet sich sofort ein Diphenylmethanabkömmling:

$$HCHO + 2\,C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2 = CH_2 \begin{cases} C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \end{cases} + H_2O$$

Ferner liefert die Einwirkung von Phosgen auf Dimethylanilin das sog. Michlersche Keton:

$$COCl_2 + 2\,C_6H_5N(CH_3)_2 = OC \begin{cases} C_6H_4{-}N(CH_3)_2 \\ C_6H_4{-}N(CH_3)_2 \end{cases} + 2\,HCl\,.$$

Tetramethyldiaminobenzophenon (Michlers Keton).

Durch die Alkylierung des Aminorestes mit 2 Methylresten ist einem Eintritt des Formaldehyd oder Phosgenrestes in die Aminogruppe vorgebeugt. Die Kernsubstitution erfolgt in p-Stellung zur Aminogruppe. Das Michlersche Keton ist farblos und bildet ein wertvolles Zwischenprodukt für Farbstoffsynthesen. Reduziert man es, so geht es in Tetramethyl-diaminobenzhydrol über:

$$[(CH_3)_2N{-}C_6H_4]_2C \begin{cases} OH \\ H \end{cases}$$

---

[1]) Über ein Verfahren, die Triphenylmethanfarbstoffe als Küpenfarbstoffe aufzufärben, vgl. H. Wieland: Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 52, S. 880. 1919. D. R. P. 308 298.

Sobald man auf dieses Säure wirken läßt, entstehen tiefblaue Salze, deren Farbe sich unter Annahme chinoider Bindungen oder auch als Halochromie-Erscheinung auffassen läßt. Die Besprechung der hierzu bis auf die heutige Zeit aufgestellten Theorien soll bei den Triphenylmethanfarbstoffen folgen. Die Formeln sind in diesem Buche durchgängig im Sinne der chinoiden Bindung geschrieben, weil diese immer noch den besten Ausdruck für den Vorgang bildet.

$$\begin{matrix}(CH_3)_2\cdot N\cdot C_6H_4 \\ (CH_3)_2\cdot N\cdot C_6H_4\end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix}H \\ OH\end{matrix} + HCl = (CH_3)_2N\text{—}C_6H_4\text{—}\underset{H}{C}{=}C_6H_4{=}\underset{Cl}{N}<\!\!\begin{matrix}CH_3 \\ CH_3\end{matrix} + H_2O$$

Hydrol

Ein Säureüberschuß hebt diese Färbung auf.

Erhitzt man das Keton mit Phosphorpentachlorid, so erhält man ein blaues Chlorid, dem wieder chinoide Konstitution zuzuteilen ist:

$$(CH_3)_2N\text{—}C_6H_4\text{—}\underset{Cl}{C}{=}C_6H_4{=}\underset{Cl}{N}<\!\!\begin{matrix}CH_3 \\ CH_3\end{matrix}$$

Auramin wurde durch Erhitzen von Michlers Keton mit Salmiak gleichzeitig von H. Caro und A. Kern erhalten. Auch kann nach einem später gefundenen Verfahren[1]) Schwefel und Ammoniak bei Gegenwart von Kochsalz und Salmiak auf das Tetramethyldiaminodiphenylmethan zur Einwirkung gebracht werden. Die Reaktion ist so zu deuten, daß der Sauerstoff am Methankohlenstoff des Michlerschen Ketons durch die Amino- oder die Iminogruppe ersetzt wird, wodurch man für das Farbsalz 2 Formeln in Wahl erhält:

$$OC<\!\!\begin{matrix}C_6H_4N(CH_3)_2 \\ C_6H_4N(CH_3)_2\end{matrix} + NH_3 + HCl \begin{matrix}\nearrow C\begin{matrix}\text{—}C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 \\ \text{—}NH\cdot HCl \\ \text{—}C_6H_4\cdot N(CH_3)_2\end{matrix} & \text{(I) (Graebe)} \\ \searrow C\begin{matrix}{=}C_6H_4{=}\underset{Cl}{N}(CH_3)_2 \\ \text{—}NH_2 \\ \text{—}C_6H_4\cdot N(CH_3)_2\end{matrix} & \text{(II) (Stock)}\end{matrix}$$

Die Ammoniumbase ist farblos, bei der Salzbildung entsteht ein gelbes Salz. Die Entscheidung zwischen beiden oben angeführten Formeln ist folgendermaßen möglich.

Alle eindeutig p-chinoiden Diphenylmethanderivate sind blau oder violett; es erscheint daher auffallend, daß Auraminchlorhydrat gelb ist, was mit der p-chinoiden Formel II nicht in Einklang zu bringen ist. Da der Base keine andere als die folgende Konstitution zuerteilt werden kann,

$$(CH_3)_2N\text{—}C_6H_4\text{—}\underset{NH}{\overset{}{C}}\text{—}C_6H_4\text{—}N(CH_3)_2 \quad (C{=}NH)$$

[1]) Der Erfinder dieses heute wohl allein benutzten Verfahrens ist Traugott Sandmeyer, vgl. hierzu H. Hagenbach: Helvetica chim. acta 1923, VI, S. 160. 1923.

so kann die Formel II nur angenommen werden, wenn bei der Salzbildung eine Umlagerung eintritt.

Formel I findet nun eine Stütze in der Ähnlichkeit des Auramins mit den gelben Salzen anderer Benzophenonimine, bei welchen Umlagerungen infolge Fehlens von Aminogruppen in den Benzolkernen ausgeschlossen sind, so z. B. Benzophenonphenylamin:

$$C_6H_5-\underset{\underset{N \cdot C_6H_5}{\|}}{C}-C_6H_5$$

Andererseits ist die Iminogruppe ein recht schwacher Chromophor, wie sich bei der Auffindung des einfachsten Chinondiimin zeigte, so daß Willstätter[1]) Zweifel an der Graebeschen Formel äußerte. Auch andere Unstimmigkeiten, welche hauptsächlich die elektrische Leitfähigkeit betrafen, blieben bestehen, bis es Semper[2]) gelang, diese Bedenken durch den Nachweis zu zerstreuen, daß acylierte Auraminbasen

$$(CH_3)_2N-C_6H_4-\underset{\underset{N(COCH_3)\ \text{oder}\ (COC_6H_5)\ \text{oder}\ (SO_2C_6H_5)}{\|}}{C}-C_6H_4-N(CH_3)_2$$

an und für sich hellgelb sind, aber durch Säuren in tiefviolette oder blaugrüne Farbsalze übergeführt werden, die in ihrer Farbe und der Absorption, ihrer Unbeständigkeit und ihrer Fähigkeit, durch überschüssige Säure in orangegelbe zweisäurige Salze überzugehen, völlig den p-chinoiden Diphenylmethanfarbstoffen entsprechen. Diese tieffarbigen Salze der Acylauramine sind in jeder Beziehung von denen der Auraminbase selbst verschieden. Auch für die Unstimmigkeiten bei der elektrischen Leitfähigkeit hat sich eine Erklärung finden lassen.

Damit ist für das Auramin mit seinen so abweichenden Eigenschaften die chinoide Konstitution ausgeschlossen.

Neuere Untersuchungen von F. Straus[3]) können hierin wohl keine Änderung bringen. Er versuchte, das Gelb des Auramin als eine Farbe zweiter Ordnung zu erklären und gab so den Befunden Sempers eine andere Deutung. Grandmougin[4]) hat aber durch einen Vergleich der Absorption des Auramins mit nahestehenden Verbindungen die Sempersche Auffassung neu gestützt, zumal er von den für ein Gelb zweiter Ordnung erforderlichen Absorptionsbanden im Rot bzw. Ultrarot nichts fand.

Das salzsaure Salz des Auramins ist ein geschätzter basischer Baumwollbeizenfarbstoff. Er besitzt aber nur geringe Echtheit, weil durch kochendes Wasser Abspaltung der Iminogruppe eintritt. In der Heil- und Tierheilkunde hat es als Pyoctaninum aureum[5]) Verwendung gefunden.

---

[1]) Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 37, S. 4606. 1904.
[2]) Liebigs Ann. d. Chem. Bd. 381, S. 234. 1911.
[3]) Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 46, S. 2267. 1913.
[4]) Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 47, S. 2127. 1914; dort die gesamte Literatur.
[5]) Vgl. hierzu E. Merck: Wissenschaftl. Abhandlungen Nr. 37, Anilinfarben in der Therapie.

Pyronin. Führt man bei Diphenylmethanderivaten in beide Benzolkerne in o-o'-Stellung zum Methankohlenwasserstoff Hydroxylgruppen ein, so vermögen diese unter Ringschluß Wasser abzuspalten.

Es gelingt vermittels Einwirkung von Formaldehyd auf Dimethyl-m-aminophenol eine Dioxyverbindung zu erhalten:

$$(CH_3)_2N-C_6H_4-OH + HCHO + HO-C_6H_4-N(CH_3)_2 \rightarrow (CH_3)_2N-C_6H_3(OH)-CH_2-C_6H_3(OH)-N(CH_3)_2$$

Die gleiche Verbindung kann auch durch Nitrieren des Tetramethyldiamino-diphenylmethan, Reduzieren, Diazotieren und Verkochen erhalten werden:

$$(CH_3)_2N-C_6H_4-CH_2-C_6H_4-N(CH_3)_2 \rightarrow (CH_3)_2N-C_6H_3(NO_2)-CH_2-C_6H_3(NO_2)-N(CH_3)_2 \xrightarrow{\text{red., diaz. u. verkocht}} (CH_3)_2N-C_6H_3(OH)-CH_2-C_6H_3(OH)-N(CH_3)_2$$

Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure geht diese Dioxyverbindung in ein inneres Anhydrid über, welches bei der Oxydation in salzsaurer Lösung einen Farbstoff liefert, für welchen, wie bei den Phthaleinfarbstoffen (siehe diese), zwei Formeln möglich sind — eine p-chinoide und eine o-chinoide:

$$(CH_3)_2N-C_6H_3(OH)-CH_2-C_6H_3(OH)-N(CH_3)_2 \rightarrow (CH_3)_2N-C_6H_3{<}^{O}_{CH_2}{>}C_6H_3-N(CH_3)_2$$

$$\rightarrow (CH_3)_2N-C_6H_3{<}^{-O-}_{-CH=}{>}C_6H_3=N(CH_3)_2Cl \rightleftarrows (CH_3)_2N-C_6H_3{<}^{-O(Cl)=}_{-CH=}{>}C_6H_3-N(CH_3)_2$$

(p-chinoid) (o-chinoid)

Der Farbstoff, das **Pyronin G**, kann auch als ein Abkömmling des Xanthens aufgefaßt werden:

$$C_6H_4{<}^{O}_{CH_2}{>}C_6H_4$$

Es zeigt rote Lösung mit gelber Fluorescenz und findet als basischer Baumwoll-Tannin- und Seidenfarbstoff Verwendung. Durch Oxydation entstehen unter Abspaltung von Methylgruppen gelbstichigere Farbstoffe, welche den Namen **Acridinrot** führen.

Auch Thiopyronine sind bekannt, welche an Stelle des Sauerstoffs Schwefel enthalten:

$$(CH_3)_2N(Cl)=C_6H_3{<}^{-S-}_{=CH-}{>}C_6H_3-N(CH_3)_2 \quad \text{oder} \quad (CH_3)_2N-C_6H_3{<}^{=S(Cl)-}_{=CH-}{>}C_6H_3-N(CH_3)_2$$

Triphenylmethanfarbstoffe.

In diese Gruppe gehören eine Anzahl sehr wichtiger und altbekannter Farbstoffe, welche auch in theoretischer Hinsicht von großer Bedeutung sind.

Farbe und Konstitution. Die Farbstoffe erscheinen gebildet durch Einführung von Amino- oder Hydroxylgruppen in die Benzolreste des Triphenylmethans mit nachfolgender Oxydation. Dabei ist es nötig, daß mindestens eine Aminogruppe in p-Stellung zum Methankohlenstoff steht:

$$(C_6H_5)_2CH-C_6H_4-NH_2$$

Untersucht man den Vorgang der Farbstoffbildung genauer, beispielsweise an dem einfachen Fall des Eintritts von je einer Aminogruppe in die drei Benzolkerne in p-Stellung, so zeigt sich, daß zunächst eine farblose Verbindung, das Paraleukanilin, entsteht:

$$H_2N \cdot C_6H_4-\overset{\displaystyle C_6H_4 \cdot NH_2}{\underset{\displaystyle H}{C}}-C_6H_4 \cdot NH_2$$

Durch Oxydation in Gegenwart von Säure (z. B. Salzsäure) erhält man Farbsalze, welchen Vorgang man unter Annahme chinoider Bindung verdeutlichen kann:

$$\begin{matrix} H_2N \cdot C_6H_4 \\ H_2N \cdot C_6H_4 \end{matrix}\!\!>C=\langle\!=\!=\!\rangle=\overset{\displaystyle Cl}{N}H_2$$

(Pararosanilin-Farbstoff)

Fragt man nun, welche Base diesem Farbstoff zugrunde liegt, so ist die Annahme berechtigt, daß diese wie folgt zusammengesetzt ist:

$$\begin{matrix} H_2N \cdot C_6H_4 \\ H_2N \cdot C_6H_4 \end{matrix}\!\!>C=C_6H_4=NH_2 \cdot OH$$

Tatsächlich kann man auch, wie Homolka fand, durch Behandeln der Farbstoffsalzlösung mit Natronlauge in der Kälte eine rote, in Äther lösliche Fällung erhalten, welche schon durch Kohlensäure in das rote Carbonatfarbsalz übergeht. Erhitzt man jedoch die alkalische Farbstofflösung kurze Zeit, so erhält man eine in Äther viel schwerer und farblos lösliche Fällung, welche von Kohlensäure nicht wieder in das Farbsalz zurückgeführt werden kann. Zur Erklärung dieses Vorgangs muß man annehmen, daß die Farbbase Wasser abspaltet und in eine Iminobase übergeht, aus der durch Wasseraufnahme die farblose und beständige Carbinolbase entsteht, z. B.:

$$\begin{matrix} H_2N\cdot C_6H_4 \\ H_2N\cdot C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!C{=}C_6H_4{=}NH_2\cdot OH$$

Ammoniumbase, hypothetisch und nur in Lösung beständig.

$$\begin{matrix} H_2N\cdot C_6H_4 \\ H_2N\cdot C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!C{=}C_6H_4{=}NH$$

Iminobase, verschiedentlich krystallisierbar erhalten.

$$\begin{matrix} H_2N\cdot C_6H_4 \\ H_2N\cdot C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix} C_6H_4\cdot NH_2 \\ OH \end{matrix}$$

Carbinolbase, beständige Form, wieder zum Farbstoff oxydierbar.

Durch Behandlung der Farbstoffe mit konz. Ammoniak ist endlich auch eine der Carbinolbase entsprechende farblose Aminbase erhalten worden, bei welcher die Hydroxylgruppe durch die Aminogruppe ersetzt ist:

$$\begin{matrix} H_2N\cdot C_6H_4 \\ H_2N\cdot C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix} C_6H_4\cdot NH_2 \\ NH_2 \end{matrix}$$

Danach tritt die Farbstoffbildung wie folgt ein:

$$(H_2N\cdot C_6H_4)_2C\!<\!\begin{matrix} C_6H_4\cdot NH_2 \\ OH \end{matrix} \xrightarrow[\text{tautomer}]{} (H_2N\cdot C_6H_4)_2C{=}C_6H_4{=}NH_2OH$$

$$\xrightarrow[+HCl]{} (H_2N\cdot C_6H_4)_2C{=}C_6H_4{=}\underset{\underset{Cl}{|}}{NH_2} + H_2O$$

also stets unter Wasseraustritt.

Die Triphenylmethanfarbstoffe lassen sich daher als chinoide Verbindungen auffassen. Gegen diese Darstellung[1]) sind Einwendungen erhoben worden. Pararosanilin kann nämlich außer der Aufnahme eines Moleküls Salzsäure bei der Farbstoffbildung auch drei weitere aufnehmen.

Rosenstiehl glaubte den Vorgang der Farbstoffbildung daher folgendermaßen ausdrücken zu können:

$$(H_2N\cdot C_6H_4)_3C\cdot OH + HCl = H_2O + (H_2N\cdot C_6H_4)_3C\cdot Cl$$

für die drei weiteren Salzsäuremoleküle stehen dann die drei Aminogruppen zur Verfügung. Jedoch ist sein Erklärungsversuch durch die Darstellung des Hydrocyanrosanilins

$$C\!\!\begin{matrix} \equiv(C_6H_4NH_2)_3 \\ \diagdown CN \end{matrix}$$

(E. Fischer), das farblos, unlöslich in Wasser und gegen Alkali beständig ist, als gescheitert anzusehen.

Eine neue Beleuchtung erfuhr die Konstitutionsfrage durch folgende Beobachtungen. Das Triphenylmethan selbst ist eine chemische Verbindung, die von den ihr ähnlichen Kohlenwasserstoffen abweichende Eigenschaften besitzt. Die vierte Valenz des Methankohlenstoffatoms wird nämlich im allgemeinen nur durch Atome und Reste von einfachem Bau abgesättigt. Bei dem Ersatz des Triphenylmethanwasserstoffs durch die Hydroxylgruppe entsteht das Carbinol, welches aber so merk-

[1]) Die Auffassung der Triphenylmethanfarbstoffe als chinoide Verbindungen ist in klarer Form zuerst von R. Nietzki in der „Chemie der organischen Farbstoffe“ (1888, 1. Aufl.) ausgesprochen worden.

würdige Eigenschaften aufweist, daß man sie mit Hilfe der Formel $(C_6H_5)_3C \cdot OH$ nicht erklären kann.

Die Beständigkeit dieses Alkohols gegen Metalle ist so groß, daß man mit Natrium auf 185° erhitzen muß, um das Natriumalkoholat zu erhalten. Die leichte Reduzierbarkeit des Alkohols und die Unmöglichkeit, ihn mittels Methylchlorid oder Essigsäureanhydrid zu esterifizieren, ist ferner zu erwähnen. Das zugehörige Chlorid, das Triphenylmethylchlorid, endlich wird von kaltem Wasser langsam, von heißem Wasser schnell zersetzt.

Am überraschendsten ist aber, daß die Abspaltung von Halogen aus dem Triphenylmethylchlorid durch Metalle zu dem Triphenylmethyl (Gomberg 1900) $(C_6H_5)_3 \equiv C -$ führt, der ersten Verbindung mit einer freien Kohlenstoffvalenz. Die feste Verbindung ist farblos, in Lösung ist sie gelb, so daß man heute in den Lösungen ein Gleichgewicht zwischen Hexaphenyläthan und Triphenylmethyl annimmt:

$$(C_6H_5)_3C-C(C_6H_5)_3 \rightleftarrows 2\,(C_6H_5)_3C-$$

Für den Eintritt weiterer Phenylgruppen in das Triphenylmethyl gelten die allgemeinen Grundsätze der Farbvertiefung, wie folgende Zusammenstellung lehrt:

$(C_6H_5)_3C-$	$\genfrac{}{}{0pt}{}{(C_6H_5)_2}{(C_6H_5 \cdot C_6H_4)} \rangle C-$	$\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5}{(C_6H_5 \cdot C_6H_4)_2} \rangle C-$	$(C_6H_5 \cdot C_6H_4)_3C-$
in Lösung: gelb	orange	rot	violett.

Dagegen konnte H. Wieland[1]) zeigen, daß die freien Radikale der basischen Triphenylmethanfarbstoffe:

$$\genfrac{}{}{0pt}{}{[(H_3C)_2-N-C_6H_4]_2}{C_6H_5} \rangle C- \quad \text{und} \quad [(H_3C)_2-N-C_6H_4]_3 \equiv C-$$

nicht oder nur kaum tieferfarbig sind als Triphenylmethyl selbst, ein Fall, der sich der gesetzmäßigen Regelung der Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution in den Weg stellt.

Auffallend erscheint auch für die Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution, daß das farblose Triphenylmethylchlorid beim Übergießen mit konzentrierter Schwefelsäure eine gelbe Lösung bildet, aus welcher man durch Wasser Triphenylcarbinol zur Abscheidung bringen kann. Demnach zeigt hier Triphenylmethylchlorid beim Übergießen mit konzentrierter Schwefelsäure das Verhalten eines halogenwasserstoffsauren Salzes, wonach man dem Carbinol basische Eigenschaften zuerkennen müßte. Dann ist die Färbung nicht nach unseren bisher entwickelten Anschauungen zu erklären, wenn man nicht einen Übergang in eine Art von chinoider Konstitution annehmen will, der Chinolkonstitution

$$(C_6H_5)_2C{=}\langle\overline{}\rangle\langle{}^{H}_{O \cdot SO_3H}$$

welcher aber im allgemeinen auch keine Farbigkeit zukommt. Diese Anschauung ist deshalb aufgegeben worden.

[1]) Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 55, S. 1816. 1923.

Kehrmann wies daher dem Kohlenstoff basische Eigenschaften zu und v. Baeyer nannte die Farberscheinung „Halochromie". Hierunter versteht er die Tatsache, daß farblose und schwach farbige Stoffe sich mit Säuren zu farbigen Salzen verbinden können, ohne daß dabei eine chromophore Gruppe, wie die chinoide, mitwirkt. v. Baeyer und Villiger erklärten nun die auffallenden Umsetzungen durch den Begriff der Carboniumvalenz $(C_6H_5)_3C\sim OSO_3H$, um gewöhnliche nicht ionisierbare Valenzen von den metallähnlichen zu unterscheiden. P. Pfeiffer[1]) hat in den letzten Jahren ein umfassendes Studium der Halochromieerscheinungen aufgenommen.

Er glaubt, daß die drei wichtigsten Gruppen farbiger organischer Molekülverbindungen: die Chinhydrone, die Kohlenwasserstoff-Phenol- und Aminverbindungen der Nitroderivate und die Halochromieverbindungen der Ketone, Aldehyde und Säuren so nahe miteinander verwandt sind, daß sich alle unter einen einheitlichen Gesichtspunkt bringen lassen. Pfeiffer faßt daher die so häufige Farbvertiefung bei der Bildung solcher Molekülverbindungen als Veränderung in den Affinitätsverhältnissen auf, die stattfinden, wenn die Addenden miteinander reagieren. Symbolisch drückt er diesen Vorgang z. B. so aus:

$$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\!C{=}O \xrightarrow{+MeX_n} \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\!\underset{\downarrow}{C}{=}O \ldots . MeX_n$$

Der Pfeil drückt die Summe der vorhandenen und bei der Reaktion noch dazugekommenen Affinität aus.

Es wird dadurch angedeutet, daß durch diese einseitige Absättigung die Farbe der Molekülverbindungen zustande kommt. Folgerichtig betrachtet Pfeiffer beispielsweise die Farbsalzbildung der Triphenylmethaniminbasen mit Säuren als eine ganz normale Halochromieerscheinung.

v. Weinberg sieht auch in der Halochromieerscheinung eine Addition an die Nebenvalenzen des Sauerstoffs und damit eine Belastung für die vibrierenden Schwingungen des Moleküls. Hantzsch[2]) hat durch eine umfassende Untersuchung den Begriff der chinoiden Formeln in den der konjugiert-chinoiden umgestalten wollen, so daß die Lichtabsorption auf der Wirkung eines chinoiden Komplexes und einer an sich nicht farbgebenden Aminogruppe beruht, die durch „Konjunktion" mit der chinoiden Gruppe zum Chromophor wird, z. B.:

$$NH_2-C_6H_4-C\begin{matrix} \diagup C_6H_4:NH_2 \diagdown \\ \diagdown C_6H_4\cdot NH_2 \diagup \end{matrix}Cl$$

Auch Kauffmann kommt durch die Vorstellung von der Valenzzersplitterung zu ähnlichen Vorstellungen. So weist er dem Krystall-

---

[1]) Liebigs Ann. d. Chem. Bd. 370, S. 99. 1910; Bd. 376, S. 285. 1910; Bd. 383, S. 92. 1911; Bd. 404, S. 1. 1914; Bd. 412, S. 253. 1916; F. Straus u. H. Blankenhorn: Liebigs Ann. d. Chem. Bd. 415, S. 232. 1918.

[2]) Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 52, S. 509. 1919.

violett[1]) z. B. neuerdings die Formel:

$$\left[\begin{array}{l}(CH_3)_2\cdot N-C_6H_4\diagdown\\ (CH_3)_2\cdot N-C_6H_4\!-\!C-\\ (CH_3)_2\cdot N-C_6H_4\diagup\end{array}\right]Cl$$

zu, die in Beziehung zu der des Triphenylmethyls steht.

Endlich macht v. Georgievics[2]) ähnliche Anschauungen geltend, aus denen er folgert, daß die rein formale chinoide Auffassung auf Grund der optischen Untersuchungen nicht stichhaltig ist und der ungesättigte Zustand des ganzen Moleküls die Farbe bedingt, nicht etwa ein chinoid anzunehmender Benzolrest.

Eine weitere gegen die Betrachtung der Farbstoffe als reine Chinoide sprechende Beobachtung Willstätters besteht darin, daß einfache Chinonimine teils farblos, höchstens gelb sind. Diese Tatsache war schwer vereinbar mit der intensiv roten bzw. blauen Farbe der sog. Wursterschen[3]) Farbstoffe, denen Bernthsen und Nietzki die Konstitution

$$NH{=}C_6H_4{=}N(CH_3)_2\cdot Br \quad \text{bzw.} \quad Cl\cdot(CH_3)_2N{=}C_6H_4{=}N(CH_3)_2\cdot Cl$$

zuerteilten. Willstätter hat nun festgestellt, daß den Wursterschen Farbstoffen kein vollkommener chinoider Zustand eigen ist.

Er fand in Gemeinschaft mit Piccard[4]), daß das chinoide Derivat des Amino-dimethylanilins farblos ist und durch teilweise Reduktion in den roten Farbstoff übergeht. Demnach müßte das Wurstersche rote Farbsalz ein Chinhydron sein, was durch folgendes Formelbild ausdrückbar ist:

```
NH2·Br.......NH2
 ||            |
 /\           /\
|  ||        ||  ||
 \/           \/
 ||            |
 N............ N
 /|\           / \
H3C | Br     H3C  CH3
   CH3
```

Da die Wursterschen Farbsalze aber im Gegensatz zu den bekannten Chinhydronen nicht leicht dissoziierbar sind, so denkt sich Willstätter sie als ein homogenes Gesamtmolekül, sieht sie aber als konstitutionell verschieden von den Chinhydronen an und nennt den Zustand eines solchen Moleküls meri- oder verteilt-chinoid.

---

[1]) Kauffmann: Die Beziehungen usf. (s. Literaturübersicht) S. 303; vgl. hierzu die neueren Arbeiten von Hantzsch, welcher die gelben Triphenylmethylsalze ebenfalls als einer solchen Komplexformel entsprechend auffaßt: Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 54, S. 2569ff. 1921; hierzu auch F. Kehrmann: Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 55, S. 507. 1922; H. E. Fierz: Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 55, S. 429. 1922; u. H. Kauffmann: Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 55, S. 1967. 1922.

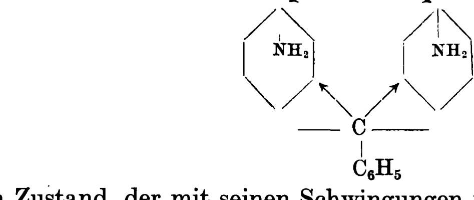
[2]) Chemiker-Zeit. Bd. 44, S. 41. 1920.

[3]) Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 12, S. 1803, 1807, 2071. 1879; Bd. 19, S. 3195, 3217. 1886; Liebigs Ann. d. Chem. Bd. 230, S. 162. 1885; Bd. 251, S. 11, 49, 82. 1889.

[4]) Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 41, S. 1462. 1908.

Auch sollen mehrere Moleküle immer in einem Gleichgewichtszustand zueinander stehen. Willstätter geht nun noch einen Schritt weiter und glaubt bei der Ähnlichkeit zwischen den Wursterschen Farbstoffen und den Farbstoffen der Triphenylmethanreihe, daß letztere verteilt-chinoid seien, zusammengesetzt aus einem Molekül Chinonimin mit einem oder zwei Molekülen Amin. So würde auch die gelbe Farbe der Farbbasen eine Erklärung finden. Zur Bindung der einzelnen Moleküle im Gesamtkomplex nimmt Willstätter Nebenvalenzen an, die in der obigen Formel durch Punkte angedeutet sind.

Damit kommt er von ganz anderen Gesichtspunkten aus zu ähnlichen Vorstellungen, wie sie zuerst von v. Baeyer[1]) ausgesprochen hat, welcher eine Verteilung des chinoiden Zustandes im Molekül der Triphenylmethanfarbstoffe auf die vorhandenen Benzolkerne angenommen hat, z. B.:



einen Zustand, der mit seinen Schwingungen unter den Begriff der sog. Isorrhopesis fällt. Der Unterschied liegt nur darin, daß v. Baeyer diesen Zustand auf den chinoiden Kern beschränkt, Willstätter aber den Ausgleich der Bindungen zwischen 2 oder 3 Kernen annimmt.

W. Schlenk[2]) hat gezeigt, daß zwischen den Chinhydronen und den Wursterschen Farbsalzen kein grundsätzlicher, sondern nur ein gradweiser Unterschied besteht; ihm gelang nämlich die Darstellung von Chinhydronen, welche sich in der Dissoziierbarkeit entsprechend unterscheiden. Nachdem P. Pfeiffer gefunden hat, daß sowohl Phenoläther wie aromatische Kohlenwasserstoffe mit Chinonen Chinhydrone geben, ja sogar das Hexamethylbenzol (damit ist die Möglichkeit, daß der Wasserstoff der Kohlenwasserstoffe die Bindung vermittelt, ausgeschlossen), dürfen die Chinhydrone aus Aminen und Phenolen (benzoider Teil) als Hydroxyl- bzw. Aminoderivate von Kohlenwasserstoffverbindungen der Chinone aufgefaßt werden. Der merichinoide Zustand ist durch diese von Schlenk und Pfeiffer vorgenommene Umformung ungezwungener zu erklären, und die Formel der Wursterschen Farbsalze ist entsprechend der allgemeinen Schreibweise der Chinhydrone abzuändern:

$$Br(CH_3)_2N{=}C_6H_4{=}NH_2Br \ldots C_6H_4(NH_2)N(CH_3)_2.$$

Es ist deshalb nicht von der Hand zu weisen, daß in den Triphenylmethanfarbstoffen Verbindungen von Chinhydroncharakter vorliegen.

[1]) Liebigs Ann. d. Chem. Bd. 354, S. 152. 1907.
[2]) Liebigs Ann. d. Chem. Bd. 363, S. 324. 1908; F. Kehrmann hat zuerst darauf hingewiesen, daß zwischen den Wursterschen Farbsalzen und den Chinhydronen kein grundsätzlicher Unterschied besteht; vgl. Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 41, S. 2340. 1908.

Zu ihrer Einordnung in die Klasse der reinen Halochromieverbindungen scheinen die Unterlagen nicht ausreichend. Für die Gültigkeit der chinoiden Struktur der Triphenylmethanfarbstoffe hat sich neuerdings H. Wieland[1]) entschieden eingesetzt, und wohl mit Recht. Er hält jede Art der Absättigung der Radikale durch Salzbildung am Methankohlenstoffatom, wie sie von Rosenstiehl, eine Zeitlang von v. Baeyer und in valenztheoretisch abgeänderter Form neuerdings wieder da und dort vertreten wird, auf Grund seiner Untersuchung über die freien Radikale der basischen Triphenylmethanfarbstoffe für ausgeschlossen.

Für die Veränderung des Moleküls zwecks Vertiefung oder Erhöhung der Farbe gelten in der Reihe der Triphenylmethanfarbstoffe die üblichen Regeln: Einführung von Methyl-, Äthyl-, Phenylgruppen usf. in Amino- und Oxygruppen, Vermehrung der Anzahl der Amino- und Oxygruppen, allgemein Erhöhung des Molekulargewichts, so daß ein näheres Eingehen auf diese Tatsachen nur im einzelnen erforderlich ist.

Gleichzeitig mit diesen Untersuchungen hat sich eine recht bequeme Art der Namenbildung ergeben, die von dem Namen des roten Triphenylmethanfarbstoffes Fuchsin[2]) ausgeht. Man nennt die einfachste Verbindung Fuchsonimin bzw. Fuchson,

$C_6H_5—C—C_6H_5$ ‖ (chinoider Ring) ‖ NH — Fuchsonimin

$C_6H_5—C—C_6H_5$ ‖ (chinoider Ring) ‖ O — Fuchson

woraus sich die Bezeichnung für die Farbstoffe nach wissenschaftlichen Grundsätzen ergibt.

Darstellung der Triphenylmethanfarbstoffe. Der Aufbau von Triphenylmethanfarbstoffen ist möglich:

1. Durch Zusammenschweißen dreier Benzolreste, deren eines eine aliphatische Seitenkette tragen muß, um den „Methankohlenstoff" zu liefern. Hierher gehört die älteste Methode der Fuchsindarstellung, welche im einfachsten Falle folgendes Bild ergibt:

$H_2N—C_6H_5$ (Anilin) + $NH_2—C_6H_4—CH_3$ (p-Toluidin) + $C_6H_5—NH_2$ (Anilin) → (Oxydation bei Gegenwart von Säuren (HCl)) $Cl\,H\,NH=C_6H_4=C(C_6H_4—NH_2)(C_6H_4—NH_2)$

Pararosanilinchlorhydrat

[1]) Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 55, S. 1822. 1923; vgl. auch H. Wieland u. G. Scheuing: Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 54, S. 2532. 1921.

[2]) v. Baeyer u. Villinger: Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 37, S. 2856. 1904.

Das Methankohlenstoffatom kann auch durch Hinzufügen von Verbindungen wie Kohlenstofftetrachlorid, Oxalsäure, Chlorpikrin usf. geliefert werden. Erhitzt man Phenole mit Oxalsäure oder ein Gemisch solcher mit einem Phenol mit Seitenkette, so entstehen Oxytriphenylmethanfarbstoffe.

Weiter läßt sich Benzaldehyd mit tertiären Basen zu Leukobasen[1]) von Triphenylmethanfarbstoffen kondensieren:

$$\underset{\text{Benzaldehyd}}{C_6H_5CHO} + \underset{\text{Dimethylanilin}}{2\,C_6H_4\cdot N(CH_3)_2} = \underset{\text{Leukobase des Malachitgrüns}}{C_6H_5-\overset{}{\underset{H}{C}}\begin{cases}C_6H_4\cdot N(CH_3)_2\\ C_6H_4\cdot N(CH_3)_2\end{cases}} + H_2O$$

Statt Benzaldehyd können Benzotrichlorid und auch substituierte Benzaldehyde benutzt werden.

2. Durch Zusammenschweißen eines Diphenylmethanderivates mit einem Benzolrest. Die Diphenylmethan-Abkömmlinge sind nach den dort besprochenen Methoden erhältlich. Als solche kommen in Frage Tetramethyl-diaminobenzophenon, das entsprechende Chlorid, Benzhydrole und sogar der Kohlenwasserstoff selbst. Es gelingt, den Vorgang der Diphenylmethan- und Triphenylmethanbildung in einem durchzuführen, so z. B. beim Erhitzen von Formaldehyd mit salzsaurem Anilin (Höchster Neufuchsinverfahren). Verwendet man an Stelle der Basen Phenole, so führt dies zu Oxy-triphenylmethanfarbstoffen.

Beispiele:

$$\underset{\text{Tetramethyl-diamino-benzhydrol}}{\begin{matrix}(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\\(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix}OH\\H\end{matrix}} + \underset{\text{Dimethylanilin}}{C_6H_5N(CH_3)_2} = \underset{\text{Hexamethyl-paraleukanilin}}{\begin{matrix}(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\\(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix}C_6H_4\cdot N(CH_3)_2\\H\end{matrix}} + H_2O$$

$$\underset{\text{Tetramethyldiamino-benzophenon}}{OC<\!\!\begin{matrix}C_6H_4N(CH_3)_2\\C_6H_4N(CH_3)_2\end{matrix}} + \underset{\text{Dimethylanilin (Oxydation)}}{C_6H_5N(CH_3)_2 + HCl} \rightarrow \underset{\text{Hexamethyl-pararosanilin}}{C\begin{cases}C_6H_4N(CH_3)_2\\C_6H_4N(CH_3)_2\\C_6H_4{=}N(CH_3)_2\cdot Cl\end{cases}} + H_2O$$

$$CH_2O + C_6H_5NH_2 \rightarrow \underset{\text{Anhydro-formanilin}}{C_6H_5N{=}CH_2}$$

$$C_6H_5N{=}CH_2 + C_6H_5NH_2 \rightarrow \underset{\text{Diamino-diphenylmethan}}{NH_2\cdot C_6H_4{-}CH_2{-}C_6H_4\cdot NH_2}$$

$$NH_2\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NH_2 + C_6H_5NH_2 \underset{\text{(Oxydation + HCl)}}{\rightarrow} \underset{\text{Pararosanilin.}}{(H_2NC_6H_4)_2C{:}C_6H_4{:}NH_2\cdot Cl}$$

3. Aus Triphenylmethan kann man durch Nitrieren und Reduktion der Trinitroverbindung und nachfolgende Oxydation

$$CH{\equiv}(C_6H_5)_3 \rightarrow HC{\equiv}(C_6H_4NO_2)_3 \rightarrow HC{\equiv}(C_6H_4NH_2)_3$$

Triphenylmethanfarbstoffe enthalten. Diese Umsetzung hatte nur

---

[1]) Unter Leukobase (λευκός: weiß) versteht man das farblose Reduktionsprodukt eines Farbstoffes.

wissenschaftliche Bedeutung für die Konstitutionsaufklärung der Triphenylmethanfarbstoffe. Durch Diazotieren der Aminotriphenylmethanfarbstoffe und Verkochen läßt sich die Umwandlung der Amino- in die Oxygruppe bewerkstelligen.

Diamino- und Triamino-triphenylmethanfarbstoffe.

Allgemeines Verhalten. Die Farbstoffe sind basischer Natur und kommen als salzsaure, manchmal auch als essigsaure, oxalsaure und Chlorzinkdoppelsalze in den Handel. Sie geben auf tannierter Baumwolle klare, reine und sehr kräftige Färbungen, welche aber eine sehr geringe Lichtechtheit besitzen. Auch ihre Säure- und Alkaliechtheit ist im allgemeinen äußerst gering. Durch Einführung von Sulfogruppen entstehen saure Triphenylmethanfarbstoffe fast gleichen Farbtons, welche in Form ihrer Natronsalze zum Färben von Wolle und Seide Verwendung finden.

Farbe und Konstitution. Die einfachsten Farbstoffe der Diamino- und der Triamino-triphenylmethanreihe sind violett bzw. bläulichrot. Sie leiten sich vom Fuchsonimin ab, welches zwar farbig ist, aber noch sehr geringen Farbstoffcharakter hat.

NH (=C_6H_4=) C(C_6H_5)(C_6H_5)
Fuchsonimin

NH·HCl (=C_6H_4=) C_6H_5—C—C_6H_4·NH_2
Döbners Violett
(rotviolett)

NH·HCl (=C_6H_4=) NH_2·C_6H_4—C—C_6H_4·NH_2
Pararosanilin
(rot)

Zur Erzielung technisch wertvoller Färbungen ist das Vorhandensein von mindestens zwei Aminogruppen erforderlich. Eine Vertiefung der Farbe kann man durch Alkylierung der Stickstoffgruppen erzielen. Döbners Violett ist rotviolett, der Eintritt von Methylgruppen liefert blauvioletten bis grünen Ton. Die Alkylierung bei den Triaminotriphenylmethanderivaten führt nur zum Violett, das Grün wird durch Abschwächung einer Aminogruppe durch Acetylieren oder Bildung einer Ammoniumverbindung erzielt, endlich auch Umwandlung in eine Chinolingruppe (Farbe zweiter Ordnung?).

Dagegen führt die Substitution in einem Benzolrest eines grünen Farbstoffes in Orthostellung zum Methankohlenwasserstoff zur Farberhöhung nach Blau hin. Die Alkaliechtheit der Farbstoffe wird dabei durch die Erschwerung des Übergangs in das Carbinol gebessert.

A. Diamino-triphenylmethanfarbstoffe. Der einfachste Farbstoff, das Döbnersche Violett (Aminofuchson-imoniumchlorid) kann erhalten werden durch Erhitzen von Anilin mit Benzotrichlorid bei Gegenwart von Nitrobenzol:

$$2\,C_6H_5NH_2 + C_6H_5CCl_3 \rightarrow \begin{matrix} H_2N\cdot C_6H_4 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>C{=}C_6H_4{=}NH_2\cdot Cl$$

Eine technische Anwendung hat es nicht gefunden.

Malachitgrün (Bittermandelölgrün, Solidgrün, Benzalgrün usf.) ist Tetramethyl-diaminofuchson-imoniumchlorid, das Tetramethylderivat des Döbnerschen Violetts:

$$\begin{matrix}(CH_3)_2N\cdot C_6H_4 \\ C_6H_5\end{matrix}\!\!>C=\langle\!=\!=\!\rangle=\underset{\underset{Cl}{|}}{N}(CH_3)_2$$

Es wurde von O. Fischer im Jahre 1877 durch Einwirkung von Chlorzink auf Benzaldehyd und Dimethylanilin und nachfolgender Oxydation des gebildeten Tetramethyldiamino-triphenylmethan erhalten:

$$C_6H_5CHO + 2\,C_6H_5N(CH_3)_2 \rightarrow C_6H_5CH=[C_6H_4N(CH_3)_2]_2 + H_2O$$

$$C_6H_5\cdot CH:[C_6H_4\cdot N(CH_3)_2]_2 \xrightarrow[\text{(Oxydation mit Bleisuperoxyd und HCl)}]{} \begin{matrix}(CH_3)_2N\cdot C_6H_4 \\ C_6H_5\end{matrix}\!\!>C=C_6H_4=\underset{\underset{Cl}{|}}{N}(CH_3)_2$$

Anfangs des Jahres 1878 fand Döbner, daß auch Benzotrichlorid und Dimethylanilin bei Gegenwart von Chlorzink Malachitgrün geben. Das heute wohl nach dem Benzaldehydverfahren dargestellte Malachitgrün ist der erste technisch brauchbare Farbstoff dieser Gruppe gewesen und hat das später zu besprechende Methyl- und Äthylgrün durch die größere Beständigkeit gegen hohe Temperaturen und größere Färbekraft verdrängt.

Türkisblau (By) ist entstanden durch Kondensation von Tetramethyldiamino-benzhydrol und p-Nitrotoluol.

Brillantgrün (Äthylgrün, Smaragdgrün, Malachitgrün G) ist das Tetraäthylderivat von Döbners Violett. Der Farbton des aus Diäthylanilin dargestellten Farbstoffes ist etwas gelbstichiger.

Setocyanin (Gy) und Setoglaucin (Gy) sind aus o-Chlorbenzaldehyd, Firnblau (G) und Viktoriagrün 3 B (B) aus 2-5-Dichlorbenzaldehyd mit entsprechenden Aminen gewonnen, wobei der Eintritt von Chlor den Farbton nach Blau verschiebt.

Durch Kondensation von Benzhydrolen mit aromatischen Säuren erhält man Baumwoll-Druckfarbstoffe für Chrombeize (By), so Chromgrün, entstanden durch Kondensation von Tetramethyldiaminobenzhydrol und Benzoesäure bei Gegenwart von Schwefelsäure und nachfolgender Oxydation:

$$[C_6H_4N(CH_3)_2]_2C\!<\!\begin{matrix}H \\ OH\end{matrix} + C_6H_5\cdot COOH \rightarrow [C_6H_4N(CH_3)_2]_2C\!<\!\begin{matrix}C_6H_4\cdot COOH \\ H\end{matrix} \xrightarrow[\text{(Oxydation u. HCl)}]{}$$

$$\begin{matrix}(CH_3)_2N\cdot C_6H_4 \\ HOOC\cdot C_6H_4\end{matrix}\!\!>C=C_6H_4=\underset{\underset{Cl}{|}}{N}(CH_3)_2$$

Mit Salicylsäure erhält man Chromviolett, mit α-Oxynaphthoesäure das Chromblau und mit Aminosalicylsäure Chrombordeaux.

Sulfosäuren von Diamino-triphenylmethanfarbstoffen.

Helvetiagrün ist die Sulfosäure des Malachitgrüns und wird nicht mehr gebraucht. Andere Sulfosäuren sind unter der allgemeinen Be-

zeichnung Säuregrün im Handel. Sie dienen zum Färben von Wolle und Seide, sind aber keineswegs lichtechter als die basischen Farbstoffe. Es müssen hierzu Äthylbenzyl- oder Dibenzylanilin oder schon deren Sulfosäuren als Komponenten gewählt werden, weil Malachitgrün nur im Benzaldehydrest sulfiert wird, eine genügende Wasserlöslichkeit aber erst durch den Eintritt zweier Sulfogruppen herbeigeführt wird, von denen die zweite eben in den Benzylrest tritt. Lichtgrün SF (B), [Säuregrün GG (By), Säuregrün extra konz. (C)] ist die Trisulfosäure des aus der Kondensation von Benzaldehyd mit Benzyl-äthylanilin entstandenen Farbstoffes, wobei zwei Sulfogruppen in den Benzylgruppen stehen. Ähnlich sind Brillantsäuregrün 6 B (By), Brillantwalkgrün B (C) aus Chlorbenzaldehyd. Alle diese Sulfosäuren leiden unter dem Mangel der Alkaliechtheit.

Zu echteren Farbstoffen gelangte man, als man in den Benzaldehydrest in m-Stellung zum Methankohlenstoffatom Substituenten einführte. Hierher gehört das Echtgrün (By) und Echtlichtgrün (By).

Gelöst wurde jedoch die Schwierigkeit erst 1888 von Herrmann durch die Entdeckung des Patentblaus (M). Statt Benzaldehyd wird m-Nitrobenzaldehyd zur Kondensation verwandt und die Nitrogruppe durch Reduktion, Diazotieren und Verkochen in die Oxygruppe übergeführt. Sodann werden aus den gebildeten Farbstoffen Disulfosäuren hergestellt, wobei folgender Farbstoff (beispielsweise aus Diäthylanilin das Patentblau V) entsteht:

$$\begin{array}{l} OH- \\ HO_3S- \end{array} C_6H_2 \begin{array}{l} -C \begin{array}{l} \diagup C_6H_4N(C_2H_5)_2 \\ \diagdown C_6H_4{=}N(C_2H_5)_2 \end{array} \\ \diagdown SO_2-O-\diagup \end{array}$$

Durch die o-Stellung einer Sulfogruppe wird die Alkaliechtheit der Farbstoffe bedingt. Während nämlich die Sulfosäuren der Säuregrünreihe mit Natronlauge entfärbt werden, weil offenbar die Neutralsalze keine chinoide Konstitution aufweisen, sondern Carbinole sind, verhält sich dieser Farbstoff wie eine einbasische Säure. Die Annahme, daß eine Bindung zwischen Hydroxylgruppe und Sulfogruppe bestehe, ist abzuweisen, weil das Hydroxyl keine Rolle für die Alkaliechtheit spielt. Sandmeyer[1]) bewies dies dadurch, daß er aus der o-Sulfosäure des Benzaldehyds Farbstoffe darstellte, die kaum saure Eigenschaften hatten, aber alkalibeständig waren [Erioglaucin (Gy)]. Patentblaumarken anderer Fabriken sind Brillantsäureblau A, V (By), Tetracyanol V, SF (C), Neptunblau (B) u. a. Cyanol (C) entsteht beim Ersatz von Dimethylanilin durch Äthyl-o-toluidin. Unter Cyaninen versteht man Oxydationsprodukte von Patentblaumarken von unbekannter Konstitution (Aboxydation von Äthylgruppen?). Neupatentblau B und 4 B (By) sind Farbstoffe aus Naphthalinsulfosäuren, ebenso Naphthalingrün V (M).

---

[1]) Hierzu vgl. Hans Hagenbach: Nachruf auf T. Sandmeyer. Helvetica chim. acta 1923, VI, S. 165.

Azogrün (By) ist ein Azofarbstoff, hergestellt aus diazotiertem m-Aminotetramethyl-diamino-triphenylmethan durch Kupplung mit Salicylsäure:

OH
HO—⟨ ⟩—N=N—⟨ ⟩—C—⟨ ⟩—$N(CH_3)_2$
COOH
$N(CH_3)_2$

Das Vorhandensein des Salicylsäurerestes läßt die Verwendung des Farbstoffes auf Chrombeize zu.

Rosamine. Die Einwirkung von Benzotrichlorid auf Dimethylaminophenol führt zu einer Verbindung, welche sich unter Wasserabspaltung ähnlich wie das Pyronin zu einem neuen Ringe kondensiert, wobei p- oder o-chinoide Konstitution zur Wahl steht:

$HCl \cdot (CH_3)_2N$—⟨ ⟩—OH HO—⟨ ⟩—$N(CH_3)_2$ → $(CH_3)_2N$=⟨ ⟩—O—⟨ ⟩—$N(CH_3)_2$ ⇄
CH — C_6H_5; Cl, =C— C_6H_5

Cl
$(CH_3)_2N$-⟨ ⟩=O—⟨ ⟩—$N(CH_3)_2$
=C—
C_6H_5

Die Salze des Rosamins zeigen gelbe Fluorescenz bei blauroter Farbe. Die Farbstoffe besitzen keine Bedeutung.

B. Triamino-triphenylmethanfarbstoffe. Der einfachste Farbstoff dieser Gruppe ist das Diaminofuchson-imoniumchlorid,

NH·HCl
‖
⟨ ⟩
‖
H_2N—⟨ ⟩—C—⟨ ⟩—NH_2

auch Pararosanilin genannt, während das Rosanilin — der Hauptbestandteil des Fuchsin des Handels — um mindestens eine Methylgruppe in o-Stellung zu einer Aminogruppe reicher ist. Somit hat die Vorsilbe „Para“ hier nichts mit der Bezeichnung der 1-4-Derivate des Benzols zu tun.

Die Darstellung des Pararosanilins erfolgt durch Zusammenoxydieren von zwei Molekülen Anilin und einem Molekül p-Toluidin, wobei von den vielen Oxydationsmitteln ursprünglich hauptsächlich Arsensäure, heute vermutlich nur noch Nitrobenzol gebraucht wird. Eine Besprechung dieses Vorganges wird bei der gleichartigen Darstellung des Fuchsins erfolgen. Ebenso ist das Formaldehydverfahren anwendbar.

Der Farbstoff, welcher zuerst von Rosenstiehl isoliert wurde und dessen Konstitution E. und O. Fischer[1]) einwandfrei ermittelt haben, kommt im technischen Fuchsin vor und wird als Zwischenprodukt zur Darstellung von Anilinblau (s. dort) gebraucht.

Dichlor-pararosanilin aus p-Aminobenzaldehyd und o-Chloranilin in der Arsensäureschmelze entstanden, besitzt Wirkung gegen Trypanosomen und eine Reihe von Tierkrankheiten.

Methylviolettmarken. Durch Methylieren, Äthylieren oder Benzylieren des Pararosanilins lassen sich violette, blaue bis grüne Farbstoffe erhalten. Ihre Darstellung ist einmal nach der ältesten Methode durch Einwirkung von Halogenalkyl auf die Farbstoffe möglich. Auf diese Weise hat A. W. v. Hofmann das Hofmannsche Violett dargestellt.

Man erhält so Mischungen eines Tetramethyl-pararosanilinchlorhydrat:

$$\begin{matrix}(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\\(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\end{matrix}\!\!>\!C{=}C_6H_4{=}NH\cdot HCl$$

mit Pentamethyl-pararosanilinchlorhydrat:

$$\begin{matrix}(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\\(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\end{matrix}\!\!>\!C{=}C_6H_4{=}N(CH_3)HCl$$

und Hexamethyl-pararosanilinchlorhydrat:

$$\begin{matrix}(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\\(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\end{matrix}\!\!>\!C{=}C_6H_4{=}N(CH_3)_2\cdot Cl$$

Ferner lassen sich diese Farbstoffe durch gemeinsame Oxydation beispielsweise von Tetramethyl-diamino-diphenylmethan mit Dimethyl anilin gewinnen.

Eine weitere vielgeübte Methode ist die Oxydation von Dimethylanilin mit Kupferchlorid und chlorsaurem Kali bei Anwesenheit von Phenol und einer großen Menge Kochsalz. Dabei wird das Kupferchlorid zu Chlorür reduziert und durch chlorsaures Kalium wieder in Chlorid verwandelt. Chlorsaures Kalium ist also die Sauerstoffquelle, das Kupferchlorid der Überträger.

Es entsteht eine unlösliche Doppelverbindung des Kupferchlorürs mit gebildetem Methylviolett, welche man mit Eisenchlorid zerlegt, wobei sich Kupferchlorid bildet. Das in Lösung gehende Methylviolett wird mit Kochsalz ausgefällt. Der Verlauf der Umsetzung ist so zu erklären, daß Methylgruppen abgespaltet werden, welche das Methankohlenstoffatom liefern; sodann tritt mit gebildetem Methylanilin oder gar Anilin und vorhandenem Dimethylanilin Violettbildung ein. Deshalb läßt sich aus Diäthylanilin kein Violett erhalten. Die Rolle des Phenols ist nicht geklärt, vielleicht kommt ihm nur lösende Wirkung zu. Der Farbstoff ist um so blauer, je mehr Methylgruppen darin vor-

---

[1]) Eine zusammenfassende Darstellung der geschichtlichen Entwicklung der wissenschaftlichen Fuchsinchemie bei K. Hösch: Lebensbild von E. Fischer. Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 54, Sonderheft. 1921.

handen sind. Sie werden durch die Buchstaben R, R R usf. (rotstichig) und B, 2 B usf. (blaustichig) unterschieden.

Krystallviolett ist ein aus Phosgen und Dimethylanilin erzeugtes Hexamethyl-pararosanilin. Alle Farbstoffe bilden violette einsäurige Salze, die zweisäurigen sind grün, die dreisäurigen gelb.

In der Medizin findet das Methylviolett als Pyoktaninum coeruleum[1]) für antiseptische Zwecke ausgiebige Verwendung.

Säureviolettmarken. Unter dieser Bezeichnung versteht man Sulfosäuren des Methylviolett. Nur solche Violett, welche Benzylgruppen enthalten, lassen sich leicht sulfonieren, namentlich in Form der Leukoverbindungen, wobei die Sulfogruppen aller Wahrscheinlichkeit nach in den Benzylrest eintreten.

Auch kann man arylierte Diamino-diphenylmethan-sulfosäuren (Sulforest in der Arylgruppe) mit einem Amin kondensieren. Säureviolett 5 B ist z. B. aus Diäthyldibenzyl-diaminodiphenylmethandisulfosäure und Diäthylanilin entstanden:

$$(C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 - \underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}} = \left[C_6H_4 \cdot N \begin{matrix} \diagup C_2H_5 \\ \diagdown CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H \end{matrix} \right]_2$$

Säureviolett 6 B (By) ist das Dimethylderivat. Auch Alkaliviolett, die Monosulfosäure des Tetraäthylmethyl-phenylrosanilin gehört als wertvoller Wollfarbstoff hierher.

Methylgrün
$$\begin{matrix} (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \diagdown \\ (CH_3)_2\underset{\diagup \diagdown}{N} \cdot C_6H_4 \diagup \\ CH_3 \quad Cl \end{matrix} C = C_6H_4 = \underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{N}}(CH_3)_2$$

ist das Chlor- oder Jodmethylat des Hexamethyl-pararosanilinchlorhydrats, entstanden durch Behandeln des Methylvioletts mit Chlormethyl. Das Methylgrün verliert beim Erhitzen auf etwa 110° allmählich Chlormethyl bzw. Jodmethyl und geht wieder in Methylviolett über. Ein etwas gelbstichigeres Grün läßt sich beim Ersatz des Chlormethyls durch Bromäthyl erhalten (Äthylgrün).

Heute bieten diese grünen Farbstoffe nur theoretische Bedeutung, weil sie durch die billigeren und beständigeren Malachitgrünmarken verdrängt sind. Das Zustandekommen der grünen Farbe beruht bei beiden auf der gleichen Ursache. Wie bei dem Malachitgrün der dritte Benzolrest keine Aminogruppe enthält, so ist bei den Methylgrünfarbstoffen die dritte Aminogruppe durch Absättigung mittels Halogenmethyl für den Farbton wirkungslos gemacht (Farbe zweiter Ordnung ?).

Rosanilin oder Fuchsin. Diaminomethyl-fuchsonimoniumchlorid.

NH·HCl
||
(chinoider Ring)
||
$H_2N-\langle\ \rangle-C-\langle\ \rangle-NH_2$ (mit CH_3 am rechten Ring)

[1]) Vgl. E. Merck: Wissenschaftl. Abhandlungen Nr. 37: Die Anilinfarben in der Therapie S. 20ff.

Die Besprechung dieses dem Pararosanilin homologen Farbstoffes bietet eine Gelegenheit, um auf die Geschichte des Fuchsins einzugehen, die mit der Geschichte der Anilinfarbstoffe[1]) überhaupt eng verknüpft ist.

Beim Erhitzen von Anilin mit Äthylenchlorid hatte Nathanson 1856 ein rotes Produkt beobachtet, wie auch später ebenso A. W. v. Hofmann 1858 bei der Behandlung von Anilin mit Tetrachlorkohlenstoff. v. Hofmann hat ausführlich den auffallenden Farbstoffcharakter des als Nebenprodukt erhaltenen Stoffes beschrieben.

Erst E. Verguin, ein Lehrer am Collège de Lyon, fand durch Erhitzen des toluidinhaltigen Handelsanilins mit wasserfreiem Zinnchlorid die erste technische Darstellung des roten Farbstoffes, welche er der Seidenfärberei Renard frères in Lyon überließ. Am 8. April 1859 wurde das erste französische Patent auf den Farbstoff von der Farbe der Fuchsiablüte, das Fuchsin, genommen. Der Erfolg war viel größer als der von Perkins Violett, dem Mauvein (Azinfarbstoff), erhalten durch Oxydation des Anilin mit Kaliumbichromat.

Das Fuchsin bestach trotz seiner mangelnden Echtheit durch seinen verführerischen Glanz[2]) und durch die Möglichkeit der Massendarstellung. Die Verwendung jeglicher Oxydationsmittel wurde versucht und die Erfindung auf die Homologen des Anilins ausgedehnt. Auch lernte man allmählich die Farbstoffschmelze reinigen. Vom Zinnchlorid kam man so nach Anwendung von Quecksilbernitrat, das der Herstellung in Deutschland diente, zur Arsensäure, welche als Oxydationsmittel von Henry Medlock im Jahre 1860 in England zum Patent angemeldet wurde. Dieses Patent wurde von Read Holliday zu Fall gebracht und die beste Methode war damit frei. Auch die französische Fabrik Renard frères und Frank in Lyon, später in die Aktiengesellschaft La Fuchsine umgewandelt, konnte trotz anfänglicher glänzender Ergebnisse keine dauernden Erfolge erzielen, weil sie den Fortschritt der Wissenschaft unberücksichtigt ließ. Inzwischen fanden Charles Girard und Georges de Laire in Paris die Phenylierung des Fuchsins (Anilinblau).

In der Arsensäureschmelze des Fuchsin lag mit Rücksicht auf die Giftigkeit des Arsens jedoch eine Gefahr für den Verbraucher, so daß eine möglichst vollständige Reinigung des Fuchsin nötig blieb. Erst Coupier gelang es, Nitrobenzol als Oxydationsmittel an Stelle der Arsensäure mit gutem Erfolge einzuführen.

Darstellung des Fuchsin. Als Ausgangsmaterialien werden Anilin, o-Toluidin und p-Toluidin in gleichen Mengen verwandt. Dieses Basengemisch führt den Namen „Anilin für Rot". Als Oxydationsmittel dient Arsensäure oder vermutlich heute ausschließlich Nitrobenzol.

Beim Arsensäureverfahren wird das Basengemisch mit sirupdicker Arsensäurelösung 8—10 Stunden auf 190° erhitzt. Ein Teil des Basen-

[1]) Vgl. Caro: Die Entwicklung der Teerfarbenindustrie. Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 25c, S. 1029. 1892.

[2]) Auf der Weltausstellung in London war eine meterhohe Krone aus Rosanilinacetatkrystallen im damaligen Werte von 800 Pfund Sterling zu sehen.

gemisches destilliert mit Wasser gemischt ab und kann, solange es noch p-Toluidin enthält, zu einer neuen Operation gebraucht werden. Die von p-Toluidin freien Destillate „échappés“ dienen zur Darstellung von Safraninen (s. dort). Die Rohschmelze wird ausgelaugt, sodann mit Kochsalz in salzsaures Fuchsin und arsenigsaures bzw. noch arsensaures Natron umgesetzt und das Fuchsin aus Wasser unter Zusatz von Salzsäure umkrystallisiert. Das Arsensäureverfahren liefert größere Krystalle wie die anderen Verfahren, aber stets etwas arsenhaltiges Fuchsin.

Die Mutterlaugen enthalten Mauvein und Chrysanilin (s. dort), welche sich auf Grund von Nebenreaktionen bilden, ferner noch eine Anzahl nichtstudierter Verbindungen.

Beim Nitrobenzolverfahren wird das Anilin mit Salzsäure, Eisen und Nitrobenzol erhitzt, wobei das Eisen als Chlorür vom Nitrobenzol zu Chlorid oxydiert wird und die Rolle des Sauerstoffüberträgers spielt. Das Nitrobenzol oxydiert vermutlich die Methylgruppe des p-Toluidins zur Aldehydgruppe, ähnlich wie bei der Darstellung von Aldehyden mittels Phenylhydroxylamin-sulfosäuren nach Sandmeyer.

Nach dem Formaldehydverfahren endlich lassen sich auch andere Homologe des Pararosanilins darstellen, wie das Neufuchsin (M), welches 3 Methylgruppen in o-Stellung zu den Aminogruppen enthält. Dieses ist wasserlöslicher wie die niedrigen Homologen.

Im Handel heißt das reinste Fuchsin[1]) Diamantfuchsin, andere unreine Marken sind Cerise, Amaranth, Grenat und Marron.

Durch Einführung von Alkylresten in die Aminogruppen des Fuchsins gelingt es, zu violetten Farbstoffen ebenso wie beim Pararosanilin zu kommen. Triäthylrosanilin ist das „Hofmanns Violett“ aus Rosanilin und Jodäthyl.

Anilinblau. Die Einfügung von Phenylresten in die Aminogruppen des Fuchsins führt zu dem wichtigen Anilinblau (Girard und de Laire 1860). Die Farbe geht mit der Anzahl der eingetretenen Phenylgruppen von einem rotstichigen Blau (violett) in ein grünstichiges Blau über.

Das Rosanilin muß für die Darstellung eines reinen Blaues möglichst einheitlich sein, weil sich die verschiedenen Homologen verschieden schnell phenylieren und die niederen Homologen schon der Zersetzung wieder unterliegen, ehe vollständige Phenylierung der höheren eingetreten ist. Ferner muß für die Phenylierung das Rosanilin in Form der Carbinolbase vorliegen. Endlich ist aus unbekannten Gründen die Gegenwart von organischen Säuren nötig, z. B. Benzoesäure. Auch das für die Phenylierung angewendete Anilin muß rein sein, weil sonst rotstichige Blau erhalten werden; es führt den Namen „Anilin für Blau“ oder Blauöl. Aus Fuchsin, das im wesentlichen aus dem Methylabkömmling des Pararosanilins besteht, soll nur ein Diphenylderivat entstehen, aus Neufuchsin (dem Tritolylfuchsin) kann kein Anilinblau

[1]) Die bekannte Reaktion, Fuchsin mit schwefliger Säure zu entfärben und als Reagens auf Aldehyde zu verwenden, ist von H. Wieland aufgeklärt worden; vgl. Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 54, S. 2527. 1921.

erhalten werden. Vielleicht läßt sich diese Tatsache so deuten, daß ein Eintritt von Anilingruppen in die Benzolkerne als Zwischenreaktion anzunehmen ist, den die Methylgruppen verhindern.

Die Farbstoffe, welche wechselnde Mengen Mono-, Di- und Triphenylrosanilin enthalten, je nach der Menge des angewandten Anilins, der Zeitdauer und der Temperatur der Einwirkung, kommen unter dem Namen Rosanilinblau, Spritblau, Lyonerblau u. a. in den Handel. Sie sind in Wasser unlöslich und dienen zum Färben von Spritlacken. Viktoriablaumarken (Nachtblau) sind Fuchsinfarbstoffe, welche im Gerüst oder in den Aminogruppen Naphthalinreste enthalten.

Sulfosäuren des Fuchsins und des Anilinblaus, Säurefuchsin (Fuchsin S). Rauchende Schwefelsäure führt das Rosanilin in eine Disulfosäure über, die wie das Fuchsin selbst rote Farbe zeigt. Die neutralen Salze sind farblos, die sauren Salze rot. Die Sulfosäuren des Anilinblaus haben übrigens eine geschichtliche Bedeutung, weil das Anilinblau der erste Farbstoff war, an welchem die Sulfierung zur Erzielung der Wasserlöslichkeit ausgeführt wurde (Nicholson 1862).

Die Bildung der Sulfosäure geht beim Anilinblau leichter als beim Fuchsin vor sich, so daß schon konzentrierte Schwefelsäure genügt. Man schließt daraus, daß die Sulfierung in den Phenylresten der Aminogruppen geschieht. Je nach Zeitdauer entstehen Mono-, Di-, Tri- und Tetrasulfosäuren. Die Monosulfosäure ist in Form des Natronsalzes das Alkaliblau des Handels, welches wegen der Schwerlöslichkeit der freien Säure zum Zwecke guter Egalisierung in einer schwach alkalischen Lösung mit der Faser in Berührung gebracht wird. Die schwach oder gar nicht angefärbte Faser wird dann in angesäuertem Wasser umgezogen, wobei sich das Blau entwickelt.

Die Di- und Trisulfosäuren kommen als Natriumsalze unter dem Namen Marineblau, Wasserblau, Baumwollblau u. a. m. in den Handel. Je nach der Zahl der Sulfogruppen ist ihr Verhalten ein wenig abgestuft. Neublau (M) ist ein ähnlicher Farbstoff. Durch Sulfurierung des β-Naphthyl-rosanilins entsteht das grünstichige Brillantreinblau S G (By) oder Brillantdianilblau 6 G (M), das auf Baumwolle im Alaunbade zieht. Auch sulfierte Viktoriablau- bzw. Nachtblaufarbstoffe sind wertvoll, so Echtsäureblau B (By) und Brillantwollblau (By).

Aldehydgrün, der älteste grüne Farbstoff, entsteht durch Behandlung von Rosanilin mit Aldehyd und konz. Schwefelsäure und weiterer Einwirkung von unterschwefligsaurem Natron. Seine Konstitution ist nicht aufgeklärt[1]). Vor Entdeckung des Jodgrüns fand es starke Verwendung als basischer Farbstoff.

Trioxy-triphenylmethanfarbstoffe.

Denkt man sich in den Triamino-triphenylmethanfarbstoffen die Aminogruppen durch Hydroxylgruppen ersetzt, so erhält man Aurine

[1]) Vgl. Nietzki, S. 172.

oder Rosolsäurefarbstoffe. Der einfachste, dem Pararosanilin entsprechende Farbstoff würde sich von einem Trioxy-triphenylcarbinol von der Konstitution

$$HO-C_6H_4-C(OH)(C_6H_4OH)-C_6H_4-OH$$

ableiten.

Diese Verbindung ist nur als Triacetylderivat bekannt, die Leukoverbindung dagegen

$$HO-C_6H_4-CH(C_6H_4OH)-C_6H_4-OH$$

ist beständig, sie geht durch Oxydation in den Farbstoff:

$$(HO-C_6H_4)_2C=C_6H_4=O$$

über. Die Farbstoffe sind in freiem Zustande gelb, als Salze rot, haben aber nur als Lacke in der Tapeten- und Papierindustrie geringe Bedeutung.

Für die Darstellung kommt die Behandlung von Phenolen mit wasserentziehenden Mitteln bei Gegenwart einer den Methankohlenstoff liefernden Verbindung in Betracht oder die Kondensation von 1 Mol. Formaldehyd mit 3 Mol. Phenol, wobei zwischenzeitlich Dioxydiphenylmethanderivate entstehen:

$$CH_2O + 2\,C_6H_5OH \rightarrow CH_2:(C_6H_4OH)_2 + H_2O$$

$$CH_2:C_6H_4(OH)_2 + C_6H_5OH \rightarrow C\begin{matrix}\diagup (C_6H_4OH)_2 \\ \diagdown C_6H_4{=}O\end{matrix}$$

Erst seit einiger Zeit hat diese Gruppe erneute Beachtung gefunden, weil durch Kondensation substituierter Benzaldehyde (o-Oxy-, Chlor-, Sulfo-, Nitroderivate) mit Oxycarbonsäuren Beizenfarbstoffe entstehen, welche beim Nachchromieren auf Wolle rote bis blauviolette, sehr lebhafte und waschechte — aber wenig lichtechte Töne liefern. Auch

gemischte, Amino- und Oxygruppen enthaltende Farbstoffe dieser Art werden hergestellt.

Einzelne Farbstoffe.

Aurin (Pararosolsäure)

$$(HO{\cdot}C_6H_4)_2{:}\,C{=}C_6H_4{=}O$$

Die Geschichte dieses Farbstoffes ist reich an Irrtümern. Der Farbstoff ist zuerst von Runge (1834) bei der Oxydation des Phenols beobachtet worden, später (1861) haben Kolbe und Schmitt die Darstellung durch Erhitzen von Phenol mit Oxalsäure und Schwefelsäure aufgefunden. Als Caro und Wanklyn (1866) aus diazotiertem Rosanilin die Rosolsäure (den um eine Methylgruppe reicheren Farbstoff) erhielten, glaubten sie, daß er mit dem Aurin identisch sei. Dieser Irrtum fand erst nach langem Streit durch die Aufklärung sein Ende, welche die Arbeiten von E. und O. Fischer in der Rosanilingruppe brachten. Somit herrscht in der älteren Literatur eine ziemliche Verwirrung.

Der — übrigens giftige — Farbstoff ist ferner durch Diazotieren und Verkochen des Pararosanilins zu erhalten, wie auch umgekehrt das Aurin in Pararosanilin vermittels Ammoniak überführbar ist.

Rosolsäure

$$\begin{matrix} HO-C_6H_4 \\ \overset{H_3C}{\underset{OH}{}}\!\!>C_6H_3 \end{matrix}\Big>C{=}C_6H_4O{=}O$$

Dieser homologe Farbstoff entsteht aus dem diazotierten Rosanilin durch Verkochen oder beim Erhitzen von Phenol und Kresol mit Arsensäure und Schwefelsäure. Paeonin oder rotes Corallin durch Erhitzen von Aurin mit Ammoniak unter Druck erhalten, ist wohl ein Oxy- und Aminogruppen enthaltender Triphenylmethanfarbstoff.

Hexamethoxy-aurin ist identisch mit dem Eupitton Liebermanns (aus Buchenholzkreosot mit Barytwasser erhalten) und wahrscheinlich auch mit dem Pittakall Reichenbachs.

Dieser Farbstoff bildet sich bei Einwirkung von Hexachloräthan auf 2 Mol. Pyrogallol-dimethyläther und 1 Mol. Methylpyrogallol-dimethyläther in alkoholischer Kalilauge bei 160—170°. Er hat die Konstitution:

$$HO-C_6H_2(OCH_3)_2-\underset{\underset{C_6H_2(OCH_3)_2=O}{\|}}{C}-C_6H(OCH_3)_2(CH_3)... $$

H₃CO OCH₃ OCH₃ OCH₃

$$HO-\langle\ \rangle-C-\langle\ \rangle-OH$$

$$\begin{matrix} \| \\ \langle\ \rangle{-}OCH_3,\ {-}OCH_3 \\ \| \\ O \end{matrix}$$

Die Eupittonsäure ist in freiem Zustande gelb und bildet blaue Salze.

Aurintricarbonsäure entsteht bei der Kondensation von Salicylsäure mit Formaldehyd, sie entspricht der Konstitution:

$$\left(\begin{matrix} HOOC \\ OH \end{matrix}\!>\!C_6H_3\right)_2{=}C{=}C_6H_3\!\begin{matrix} {\nearrow}O \\ {\searrow}COOH \end{matrix}$$

und findet als seifenechter Druckfarbstoff (Chromviolett) (Gy) oder Chromrubin (By) beschränkte Verwendung.

Den Diamino-triphenylmethanfarbstoffen entspricht das Benzaurin[1]):

$$C\begin{cases} C_6H_5 \\ C_6H_4 \cdot OH \\ C_6H_4{=}O \end{cases}$$

von Döbner aus Benzotrichlorid und Phenol gewonnen.

Eriochromfarbstoffe (Gy) und Chromoxanfarbstoffe (By) sind Beizenfarbstoffe der Triphenylmethanreihe, so z. B. Eriochromazurol B (aus 2-6-Dichlorbenzaldehyd und o-Kresotinsäure) und Eriochromcyanin R (aus 1 Mol. Benzaldehyd-o-sulfosäure und 2 Mol. o-Kresotinsäure). Auch Chromatfarbstoffe (Gy) haben ähnliche Zusammensetzung. Als ein Beispiel sei die Darstellung eines violetten Chromfarbstoffes (M) aus p-Chlorbenzaldehyd und o-Kresotinsäure und nachfolgender Einwirkung von p-Toluidin angeführt:

Cl — C₆H₄ — CH=O + 2 (H₃C, HO, HOOC)-Benzol → Cl — C₆H₄ — C(Ring: H₃C, OH, HOOC)(Ring: CH₃, =O, COOH) → NH·C₇H₇ — C₆H₄ — C(Ring: H₃C, OH, HOOC)(Ring: CH₃, =O, COOH)

Abkömmlinge der Triphenylcarbinol-carbonsäure.

Ersetzt man in einem Benzolring des Triphenylmethan ein zum Methankohlenstoff o-ständiges Wasserstoffatom durch die Carboxylgruppe, so erhält man die Triphenylmethan-carbonsäure:

$$(C_6H_5)_2C(H)-C_6H_4-COOH$$

welche durch Oxydation in die Triphenylcarbinol-carbonsäure übergeht,

$$(C_6H_5)_2C(OH)-C_6H_4-COOH$$

[1]) Zur Konstitution vgl. R. Meyer und W. Gerloff: Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 56, S. 98. 1923.

letztere bildet als Anhydrid (Lacton) das Phthalophenon, das einfachste Phthalein:

Sind die beiden Benzolkerne, welche das Carboxyl nicht tragen, durch ein Sauerstoffatom miteinander verbunden, so entsteht die Muttersubstanz der Phthaleinfarbstoffe, das Fluoran:

Das Fluoran enthält andererseits auch den Xanthenring:

Vom Xanthen aus kommt man durch Oxydation zu den Fluoronen, dessen einfachster Vertreter noch nicht bekannt ist:

Die sich vom Fluoron durch Eintritt von Auxochromen ableitenden Farbstoffe haben keine technische Bedeutung (Acetfluorescein, Resorcinbenzein), während man vom Fluoran aus wertvolle Farbstoffe erhält. So steht die ganze Gruppe als vermittelndes Glied zwischen den Triphenylmethanfarbstoffen und den Xanthonfarbstoffen da, nur von ungleich höherer Bedeutung als die letzteren.

Bildung der Phthaleine.

Erhitzt man Phthalylchlorid mit Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid, so entsteht das Phthalophenon:

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{c}CCl_2\\CO\end{array}\right\rangle O + 2\,C_6H_6 = \begin{array}{c}H_5C_6\diagdown\diagup C_6H_5\\C-O\\|\qquad|\\H_4C_6-CO\end{array} + 2\,HCl$$

(tautomere Form!)

behandelt man Phthalsäure-anhydrid mit Phenolen unter Zufügung

wasserentziehender Mittel, so entstehen Oxyderivate, als einfachstes das Phenolphthalein:

$$C_6H_4\left<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right>O + 2\,C_6H_5OH = \begin{matrix}(HO)H_4C_6\diagdown\;\diagup C_6H_4(OH)\\ C{-}O\\ |\quad\;|\\ H_4C_6{-}CO\end{matrix}$$

wobei es sich ergibt, daß der Methankohlenstoff in die p-Stellung zu den Hydroxylgruppen tritt:

HO— —OH C O CO

(Phenolphthalein)

Als Nebenreaktion tritt aber auch eine Kondensation in o-Stellung zum Methankohlenstoffatom ein, welche unter Anhydridbildung zum Fluoran führt:

OH HO C O CO → O C O CO

(Fluoran)

Ersetzt man das Phenol durch Resorcin, so entsteht der einfachste Phthaleinfarbstoff, das Fluorescein,

$$C_6H_4\left<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right>O + 2\,C_6H_4(OH)_2 \rightarrow$$

HO— —OH HO— —OH C O CO →

HO O OH C O CO

(Fluorescein)

Endlich kann man, wie zum Pyronin durch die Synthese aus Formaldehyd und Dimethyl-m-aminophenol, zu stickstoffhaltigen Fluoranabkömmlingen, den Rhodaminen, kommen, wenn man Phthalsäureanhydrid auf Dimethyl-m-aminophenol wirken läßt:

$$C_6H_4\left<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right>O + 2\,C_6H_4\left<\begin{matrix}N(CH_3)_2\,(1)\\(OH)\,(3)\end{matrix}\right. = \begin{matrix}(CH_3)_2N\cdot H_3C_6\left<\begin{matrix}O\\ C\end{matrix}\right>C_6H_3\cdot N(CH_3)_2\\ H_4C_6\left<\begin{matrix}\\CO\end{matrix}\right>O\end{matrix} + 2\,H_2O$$

Reduziert man das Phenolphthalein, so erhält man das Phenophthalin, die Dioxy-triphenylmethan-carbonsäure:

$$\begin{array}{c}(HO)H_4C_6 \diagdown \quad \diagup C_6H_4(OH) \\ C \\ H_4C_6 \diagup \quad \diagdown H \\ \diagdown COOH\end{array}$$

Genau so läßt sich aus dem Phthalophenon die Triphenylmethancarbonsäure erhalten. Entzieht man den Phthaleinen sehr energisch Wasser, so gehen sie unter Abspaltung eines Phenolrestes in Anthrachinonderivate über. Der Übergang von Phthalophenon in Phenolphthalein ist durch Nitrieren, Reduzieren, Diazotieren und Verkochen der Diazoverbindung ermöglicht worden. Endlich läßt sich aus der Triphenylmethan-carbonsäure die Carboxylgruppe abspalten und dabei Triphenylmethan erhalten. Mit diesen Umsetzungen ist die Strukturformel der Phthaleine sichergestellt. Ihre Erforschung ist v. Baeyer zu verdanken.

Konstitution der Phthaleine. Das Phthalophenon und seine Hydroxylderivate zeigen keine Farbigkeit. Das Phenolphthalein, welches sich in Alkohol farblos löst, wird dagegen durch Zusatz von Alkali rot, weshalb es vielfache Anwendung als Indicator findet.

Dieser auffallende Vorgang kann nur so erklärt werden, daß in den farbigen Salzen der Phthaleine tautomere Verbindungen vorliegen. Die einfachste Erklärung dieser Erscheinung kann durch chinoide Anordnung unter Sprengung des Lactonringes vorgenommen werden:

HO—⟨C₆H₄⟩ ⟨C₆H₄⟩—OH, C, O, CO, ⟨C₆H₄⟩

Phenolphthalein (lactoid)

HO—⟨C₆H₄⟩ ⟨C₆H₄⟩=O, C, ⟨C₆H₄⟩—COOK

Kaliumsalz (chinoid)

Um diese Ansicht zu stützen, sind viele Versuche unternommen worden. Friedländer wollte durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Phenolphthaleinsalz das Oxim darstellen, um nachzuweisen, daß eine Chinongruppe vorhanden sei. Die Konstitution der erhaltenen Verbindung entspricht aber wahrscheinlich keinem Oxim. Man hat weiterhin versucht, die Frage durch Darstellung der Äther zu klären, insbesondere auch um festzulegen, ob freies Phenolphthalein in der chinoiden Form existenzfähig sei, was sich durch die Farbe verraten müßte. Das Phenolphthalein gibt nun beim Behandeln mit Bromäthyl in alkalischer Lösung einen farblosen Diäthyläther, dem nach der geschilderten Auffassung nur die Lactonformel zukommen kann. Geht man aber vom farblosen Phenolphthalein-monoäthylester aus:

HO—⟨C₆H₄⟩ ⟨C₆H₄⟩—OH, C, H, ⟨C₆H₄⟩—$CO_2C_2H_5$

bromiert ihn

und oxydiert, so erhält man einen gelben Ester, der sich in eine wiederum gelbe Diäthylverbindung verwandeln läßt:

Durch Verseifen erhält man einen farblosen Monoäthyläther offenbar von folgender Konstitution:

Auch die Tatsache, daß beim Versetzen des Phenolphthaleins mit starkem Alkali sich ein farbloses Salz bildet, kann ihre Erklärung in der Entstehung des Trikaliumsalzes der Konstitution:

finden.

Versuche[1]), durch Einwirkung von Diazoverbindungen auf Phenolphthalein festzustellen, ob der Rest der Azogruppe in beide Kerne oder in nur einen Kern eintritt, womit in ersterem Falle der Phenolcharakter beider Kerne, in letzterem der Chinoncharakter eines Kernes erwiesen würde, haben bis jetzt zu keinem sicheren Ergebnis geführt.

[1]) Oddo, G. 42, II, S. 204; G. 43, II, S. 175; Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 47, S. 967. 1914; Schestakow u. Nocken: Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 47, S. 331, 1902. 1914.

Ähnlich liegen die Verhältnisse bei dem Fluorescein und seinen Abkömmlingen. Wie später bei den Chinoniminfarbstoffen des näheren angeführt werden wird, schreibt man dem Sauerstoff basische Eigenschaften zu.

So ist von J. V. Collie und Th. Tickle[1]) beim Dimethylpyron

Salzbildung festgestellt worden, die nur mit Hilfe des vierwertigen Sauerstoff erklärt werden kann, solche Salze nennt man Oxoniumsalze:

Kehrmann[2]) fand beim Xanthon die gleiche Erscheinung und faßte die Salze als Xanthoniumsalze auf, z. B.:

Auch Fluorescein gibt ein salzsaures Salz, ja neuerdings ist es sogar Kehrmann gelungen, krystallisierte Oxonium-bicarbonate des Fluoresceins zu gewinnen und als wichtiges Ergebnis festzustellen, daß nicht die Art der die Verbindung zusammensetzenden Elemente, sondern vielmehr deren molekularer Aufbau für das Zustandekommen der alkaliähnlichen Natur einer organischen Verbindung der ausschlaggebende Gesichtspunkt ist.

Für das Fluorescein kommen deshalb drei Formeln in Betracht:

(lactoid) (p-chinoid) (o-chinoid)

[1]) Journ. of the chem. soc. (London) Bd. 75, S. 710. 1899. Vgl. auch den Abschnitt „Oxoniumverbindungen" von F. Kehrmann in Houben: Die Methoden der organischen Chemie. Leipzig: Georg Thieme 1923.

[2]) Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 47, S. 82, 3052. 1914.

Die älteren Untersuchungen auf diesem Gebiete beziehen sich nun lediglich auf die Frage, ob das Fluorescein lactoid oder p-chinoid aufzufassen sei. Die gelbe Farbe des freien Fluoresceins müßte nach unseren Anschauungen eine lactoide Form ausschließen.

Nietzki fand weiter, daß man beim Esterifizieren des Fluorescins[1]) mit Alkohol und Salzsäure eine Äthylverbindung erhält, welche nach ihrer Entstehung ein Carboxylester sein muß:

HO— —OH, O, C, H, $-CO_2C_2H_5$

Bei der Oxydation gibt er einen farbigen Ester des Fluoresceins, dem nun chinoide Struktur zugeschrieben werden muß:

HO, O, O, C, $-CO_2C_2H_5$ (o-chinoid) oder HO, O, O, C, $-CO_2C_2H_5$ (p-chinoid)

Weiteres Verestern mit 1 Mol. Natriumäthylat und überschüssigem Bromäthyl führt zu einem farbigen Fluorescein-diäthyläther, dem wiederum chinoide Struktur zugebilligt werden muß:

H_5C_2O, O, O, C, $-CO_2C_2H_5$

(o-chinoid. oder entsprechend p-chinoid.)

Durch Verseifung der am Carboxylrest sitzenden Alkoholgruppe erhält man den farbigen Monoalkyläther

H_5C_2O, O, O, C, —COOH oder H_5C_2O, O, O, C, —COOH

1) Fluorescin heißt das Reduktionsprodukt des Fluoresceins.

Neben dem oben beschriebenen farbigen Fluorescein-diäthyläther bildet sich in geringerer Menge ein farbloser Fluorescein-diäthyläther, welcher auch beim Erhitzen des Kaliumsalzes mit Bromäthyl neben den anderen vorhin beschriebenen Äthern entsteht und der nur von lactoider Konstitution sein kann:

H_5C_2O— O —OC_2H_5
C — O
—CO

Aus diesen Befunden ist zu schließen, daß im Fluorescein, da es gelb ist, wohl ein Gleichgewichtszustand zwischen lactoider und chinoider Form vorliegt, da die Darstellung von farblosem Fluorescein noch niemals gelungen ist. Zwischen den beiden chinoiden Formen eine Entscheidung zu treffen, ist mit den heutigen Mitteln unmöglich, dagegen muß überall da, wo die basische Natur des Pyronringes in Erscheinung tritt, die orthochinoide Form in Betracht gezogen werden.

Ähnlich liegen die Verhältnisse bei dem Hydrochinonphthalein (dem Fluorescein des Hydrochinons) u. a.

Auch die Phthaleine, welche Aminogruppen enthalten, die Rhodamine (z. B. aus Phthalsäure-anhydrid mit m-Aminophenol entstanden) unterliegen den gleichen Forderungen in bezug auf ihre Konstitution. Schon die im Anschluß an die Diphenylmethanderivate besprochenen Pyronine lassen sich als Oxoniumsalze auffassen, wobei sich die vielleicht anfänglich unbequeme Vorstellung durchsetzen müßte, daß die Aminogruppen zwar die Basicität heben, aber nicht unbedingt die Träger derselben zu sein brauchen:

Cl
O
$(CH_3)_2N$— —$N(CH_3)_2$ ⇄ $(CH_3)_2N$= O —$N(CH_3)_2$
C Cl C
$C_6H_4 \cdot COOH$ $C_6H_4 \cdot COOH$
o-chinoid p-chinoid

Farbe und Konstitution. Das Fluorescein selbst ist infolge seiner Unechtheit nicht brauchbar. Es zeigt aufgefärbt gelben Ton und in Lösung eine grüne Fluorescenz, welche allen Abkömmlingen eigen ist. Durch Aufnahme von Brom, Jod und Chlor in die zwei dem Pyronring angegliederten Benzolkerne wird der Ton nach rot hin verschoben. Durch weitere Einführung von Halogen in den Phthalsäurerest kann die Färbung etwas nach blau hin verschoben werden, während die alleinige Einfügung von Halogen in den Phthalsäurerest nur geringe Verschiebung gegenüber dem Fluorescein hervorbringt.

Die Farbstoffe finden Verwendung zum Färben von Seide und im Wolldruck. Sie sind auch mit Chrombeize auf Baumwolle

zu befestigen und werden in der Lack- und Papierfärberei gebraucht.

Die basischen Rhodaminfarbstoffe dagegen zeigen größere Echtheit, sie finden Verwendung auf tannierter Baumwolle oder als Sulfosäuren in der Wollfärberei. Ihr Farbton ist ein prachtvolles Rot mit starker Fluorescenz. Erst der Eintritt von Phenetidinresten in beiden Benzolkernen bewirkt Verschiebung des Farbtones nach Blau. Eine bestimmte Erklärung, warum diesen Farbstoffen Fluorescenz zukommt, kann auf Grund unserer heutigen Kenntnisse nicht gegeben werden.

Einzelne Farbstoffe.

Fluorescein oder Uranin ist das Natriumsalz des Resorcinphthaleins, entstanden durch Erhitzen von Resorcin mit Phthalsäureanhydrid; es bildet den Ausgangsstoff für viele Phthaleinfarbstoffe und ist ein gelbes Pulver, löslich mit gelber Farbe in Alkalien und prachtvoller grüner Fluorescenz. (Sichtbar bei einer Verdünnung 1: 400 Mill.)

Eosine (H. Caro 1873) entstehen durch Bromieren des Fluoresceins in wässeriger oder alkoholischer Lösung. Es können in die beiden Resorcinreste bis zu 4 Bromatomen eintreten. Die Eosinfarbstoffe führen ihren Namen von τὸ ἕως, die Morgenröte.

Die Konstitution des vierfach bromierten Fluoresceins zeigt das Formelbild:

Br Br
HO O O
Br— —Br
C
—COOH

Eosin spritlöslich ist das Kaliumsalz des Methylesters des Tetrabromfluoresceins, Eosin S der Äthylester, Eosinscharlach oder Eosin bläulich Dibromdinitro-fluorescein in Form des Alkalisalzes.

Erythrosine sind die Di- und Tetrajodderivate des Fluoresceins, während Phloxin durch Bromieren von Dichlorfluorescein (erhalten aus Resorcin und Dichlor-phthalsäure) entsteht:

Br Br
HO O O
Br— —Br
C
Cl— —CO_2K
—Cl

Auch Phloxine aus Tetrachlor-phthalsäure sind bekannt.

Nimmt man im Phloxin an Stelle des Broms Jod, so erhält man die Rose bengale Farbstoffe.

Rhodamine. Rhodamin B

Cl
$(C_2H_5)_2N$—O—$N(C_2H_5)_2$
C
—COOH
(o-chinoid)

oder

$(C_2H_5)_2N$—O—$=N(C_2H_5)_2$
Cl
C
—COOH
(p-chinoid)

kann aus Phthalsäure-anhydrid und Diäthyl-m-aminophenol oder auch durch Einwirkung von Diäthylamin auf Fluoresceinchlorid dargestellt werden. Durch diese Synthese (Fluoresceinchlorid entsteht entweder aus Fluorescein und Phosphorpentachlorid, oder aus m-Chlorphenol und Phthalsäure-anhydrid) ist eine große Zahl von Rhodaminen zu erhalten, weil man an Stelle von Diäthylamin andere Amine verwenden kann. Verestert man die Carboxylgruppen, so erhält man stärker basische Produkte, so ist das Anisoline oder Rhodamin 3 B, der Äthylester des Rhodamins B, das Rhodamin 6 G enthält zwei Äthylgruppen (in den Aminogruppen) weniger, es entsteht durch Verestern des Rhodamins G:

H, H_5C_2 >N—O—$=N\langle^{H}_{C_2H_5}$ Cl
C
—COOH

⇄

Cl
H, H_5C_2 >N—O—$N\langle^{H}_{C_2H_5}$
C
—COOH

(dieses entsteht durch Erhitzen des Rhodamins B mit Säuren unter Abspaltung von je einer Äthylgruppe in den beiden Benzolresten).

Unsymmetrische Rhodamine sind Irisamin G, Rhodin 2 G u. a. m., welche durch Kombination aus verschiedenen m-Aminophenolen mit Phthalsäure-anhydrid zu gewinnen sind.

Läßt man Dimethylamino-oxy-benzoyl-benzoesäure auf Monomethylresorcin wirken und esterifiziert das Kondensationsprodukt:

H_3CO—⬡—OH + OH—⬡—$N(CH_3)_2$, OC—, —COOH + HCl →

Cl
H_3CO—O—$N(CH_3)_2$
C
—$COOC_2H_5$

so erhält man das Rhodin 12 G M.

Durch Sulfieren der Rhodamine entstehen die Rhodaminsulfosäuren [Echtsäureeosin G (M)]. Wieder sollen die Farbstoffe wertvoller

sein, welche die Sulfogruppen im Arylrest besitzen, so *Echtsäureviolett* B (M) oder *Violamin* (M), entstanden aus Anilin und Fluoresceinchlorid mit nachfolgendem Sulfieren im Anilinrest.

Echtsäureblau R ist ein p-Phenetidinsulfosäure-abkömmling des Fluoresceinchlorides und färbt Wolle in saurem Bade blau an.

Sulforhodamin B (M) ist entstanden aus Benzaldehyd-disulfosäure und Diäthyl-m-aminophenol, es ist, wie die Formel zeigt, kein Phthalein mehr:

$(CH_3)_2N$— O —$N(CH_3)_2$
C
—SO_3
SO_3H

Rhodamin S (By) ist aus Dimethyl-m-aminophenol und Bernsteinsäureanhydrid entstanden:

$(CH_3)_2N$—OH HO—$N(CH_3)_2$ + O, OC CO, H_2C—CH_2 → $(CH_3)_2N$— O —$N(CH_3)_2$, C, CH_2—CH_2—CO—O

Anhang. *Gallein.* Läßt man Pyrogallol auf Phthalsäure-anhydrid wirken, so erhält man ein Kondensationsprodukt, dem die Formel eines Dioxy-fluoresceins zukommt:

OH OH, HO— O O, C, —COOH oder OH OH, HO— O =O, C, —COOH

Man stellt es durch Erhitzen von Gallussäure mit Phthalsäureanhydrid dar, wobei die Gallussäure Kohlensäure verliert und in Pyrogallol übergeht. Es ist ein Beizenfarbstoff und bildet grauviolette Lacke, die sich durch große Echtheit auszeichnen.

Erhitzt man Gallein mit konz. Schwefelsäure, so erhält man das *Coerulein.* Dieses bildet noch ein Triacetylderivat, ebenso auch eine Bisulfitverbindung, welche für seine Anwendung wertvoll ist, und geht bei der Zinkstaubdestillation in Phenylanthracen über. Daraus folgt, daß es durch Wasserabspaltung aus dem Gallein entsteht mit folgender

seine Eigenschaften erklärenden Konstitution. (Man erkennt, daß ein Anthracenring gebildet worden ist.):

[Strukturformeln: HO–, OH, OH, O, O, C, CO] oder [Strukturformeln: HO–, OH, OH, O, =O, C, CO]

Es bildet einen echten olivgrünen Chromlack und kommt als Bisulfitverbindung (Coerulein S) in den Handel.

Schlußbetrachtung. Die wissenschaftliche Chemie der Triphenylmethanfarbstoffe behandelt immer noch die Aufgabe, die Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution restlos zu klären, wobei in den letzten Jahren Wertvolles für die Chemie der Chinone und die Halochromieerscheinungen zutage gefördert wurde. Die technische Chemie der Triphenylmethanfarbstoffe dagegen scheint völlig erschöpft. In dem raschen Ausbau anderer Gruppen ist das ganze Gebiet als nicht mehr wandlungsfähig stark in den Hintergrund getreten. Nur die Entwicklung der nachchromierbaren Triphenylmethanfarbstoffe bleibt als einziger Erfolg bestehen, wobei die neuzeitlichen Bestrebungen nach Echtheit einen Einfluß geltend machten. Auch in der Phthaleinreihe ist kein neuer Gedanke zu verzeichnen. Es läßt sich daher mit einem gewissen Vorbehalt die Vorhersage aussprechen, daß, von wissenschaftlichen Forschungen abgesehen, keine Aussicht auf Belebung dieser Farbstoffklasse mehr besteht.

Chinoniminfarbstoffe.

Begriffsbestimmung. Die Farbstoffe dieser Klasse leiten sich von Chinoniminen ab, d. h. von Verbindungen, welche beim Ersatz eines oder beider Sauerstoffatome in Chinonen durch die Iminogruppe entstehen, z. B:

$$O{=}C_6H_4{=}O \rightarrow O{=}C_6H_4{=}NH \quad \text{und} \quad NH{=}C_6H_4{=}NH$$

Durch den Eintritt der beiden doppelt gebundenen Gruppen in den Benzolkern wird dessen „aromatischer“ Zustand gestört, eine Erscheinung, die schon in den Additionsreaktionen der Chinone ihren Ausdruck findet.

Die einfachsten Chinonimine, welche verhältnismäßig spät erst durch Willstätter entdeckt wurden, sind das

Iminochinon $O{=}C_6H_4{=}NH$

und das Diiminochinon $NH{=}C_6H_4{=}NH$,

welche beide farblos sind; durch Einfügen von amino- oder oxysubstituierten Resten entstehen farbige Verbindungen, welchen die Bezeichnungen Indamine bzw. Indophenole zugelegt worden sind und die man als Abkömmlinge des Diphenylamins auffassen kann.

$$H_2N-C_6H_4-N=C_6H_4=NH$$
$$H_2N-C_6H_4-N=C_6H_4=O$$
$$HO-C_6H_4-N=C_6H_4=O.$$

Diese Verbindungen sind jedoch infolge ihrer Empfindlichkeit gegen Mineralsäuren keine brauchbaren Farbstoffe.

Von den Chinoniminen gelangt man zu wertvolleren Farbstoffen, wenn man die beiden Benzolkerne in o-o'-Stellung zum mittelständigen Stickstoff durch ein Sauerstoff-, Schwefel- oder Stickstoffatom verbindet. Man erhält so Farbstoffe, welche von den folgenden Mutter-

NH / O — Phenoxazin   NH / S — Thiodiphenylamin   und   NH / NH — Dihydrophenazin

substanzen als Oxazin , Thiazin und Azinfarbstoffe sich ableiten. Die Bedeutung der Indamine und Indophenole liegt daher in ihrer nahen Beziehung zu diesen Farbstoffen, wie auch zu den Schwefelfarbstoffen, für deren Herstellung sie Zwischenprodukte sind. Obwohl ein Teil der Schwefelfarbstoffe als Thiazinfarbstoffe aufgefaßt wird, so erfolgt die Besprechung der Schwefelfarbstoffe, auch soweit sie hierher gehören, gesondert in einem zusammenfassenden Abschnitt.

Farbe und Konstitution. Alle Farbstoffe enthalten die Gruppe $>C=N-$(Carbimgruppe), welche ein schwächerer Chromophor[1]) als beispielsweise C: O oder C: C ist. Es darf deshalb nicht wundernehmen, daß die einfachsten Verbindungen, das Iminochinon und das Diiminochinon, farblos sind und erst durch die Substitution von mit Auxochromen beladenen Arylresten zu Farbstoffen werden. Eine andere Konstitution als die parachinoide kann ihnen nicht zugewiesen werden. Tritt nun durch O, S oder N Ringbildung ein, so ist einmal durch die Ringbildung eine Verbindung entstanden, welches eine gewisse Ähnlichkeit mit Anthracen und Acridin:

CH / N

aufweist, andererseits ist nun die Auffassung der entstandenen Farbstoffe als „parachinoid“ oder „orthochinoid“ (unter Annahme vierwertigen basischen Sauerstoffs und Schwefels bzw. fünfwertigen Stickstoffs) möglich.

---

[1]) Willstätter: Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 37, S. 4605. 1904.

Indamine, Indoaniline und Indophenole.

Über die Konstitution der Verbindungen

1) $H_2N-C_6H_4-N=C_6H_4=NH$ (Indamin)

2) $H_2N-C_6H_4-N=C_6H_4=O$ (Indoanilin, oft auch Indophenol genannt)

3) $HO-C_6H_4-N=C_6H_4=O$ Indophenol

wäre folgendes zu sagen:

Das Indamin geht durch Reduktion in p-p'-Diamino-diphenylamin über, welches somit als Leukobase des Indamins aufgefaßt werden kann. Aus Aminen mit besetzter Parastellung entstehen keine Indamine, andere Substituenten üben keinen störenden Einfluß. Fehlt dagegen in Diphenylaminderivaten eine Aminogruppe in p-Stellung, so tritt keine Indaminbildung ein, so z. B. bei

$$C_6H_5-NH-C_6H_4-NH_2$$

Für das Indoanilin, auch Indophenol genannt, sind zwei tautomere Formeln möglich:

I $O=C_6H_4=N-C_6H_4-NH_2$ und

II $HO-C_6H_4-N=C_6H_4=NH$

Durch Reduktion entstehen Oxyamino-diphenylaminderivate, welche schwach sauren Charakter zeigen. Im Gegensatz zu den Indaminen ist aus o-Phenylendiamin und Phenol die Bildung eines Indophenols[1]) der Konstitution:

$$C_6H_4(NH_2)-N=C_6H_4=O$$

gelungen.

Zur näheren Erläuterung der Darstellungsweisen sei angeführt, daß die Indamine bei der Oxydation von Phenylendiaminen mit Monaminen in neutraler wässeriger Lösung mit Kaliumbichromat oder Braunstein entstehen:

$$\underset{\text{p-Phenylendiamin}}{H_2N-C_6H_4-NH_2} + \underset{\text{Anilinchlorhydrat}}{C_6H_5NH_2\cdot HCl} + 2\,O \rightarrow H_2N-C_6H_4-N=C_6H_4=NH\langle{}^{H}_{Cl}$$

Andererseits kann man von dem Diphenylaminderivat ausgehen und mit Kaliumbichromat oxydieren:

$$H_2N-C_6H_4-NH-C_6H_4-NH_2\cdot HCl + O \rightarrow H_2N-C_6H_4-N=C_6H_4=NH\langle{}^{H}_{Cl}$$

Endlich kann man p-Nitroso-dimethylanilin mit Aminen ohne weitere Oxydation umsetzen, eine Reaktion, die allerdings nicht einheitlich verläuft:

$$\underset{\text{p-Nitrosodimethylanilin}}{(CH_3)_2N(HCl)-C_6H_4-NO \text{ oder } (CH_3)_2N(Cl)=C_6H_4=NOH} + C_6H_5-NH_2 = \underset{\text{Indamin}}{(CH_3)_2N(Cl)=C_6H_4=N-C_6H_4-NH_2} + H_2O$$

[1]) Ullmann: Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 41, S. 624. 1908.

Die Darstellung eines Indoanilins andererseits ist z. B. aus p-Phenylendiamin und Phenol durch Oxydation in alkalischer Lösung möglich:

$$H_2N-C_6H_4-NH_2 + C_6H_5-OH + 2\,O = H_2N-C_6H_4-N=C_6H_4=O + 2H_2O$$

p-Phenylendiamin Phenol Indoanilin

oder aus p-Aminophenol und Anilin:

$$HO-C_6H_4-NH_2 + C_6H_5-NH_2 + 2\,O \rightarrow H_2N-C_6H_4-N=C_6H_4=O + 2H_2O$$

p-Aminophenol Anilin Indoanilin

Ferner durch Einwirkung von p-Nitroso-phenolen auf Amine bei Gegenwart von starker Schwefelsäure z. B.:

$$O=C_6H_4=N\cdot OH + C_6H_5-NH_2 \rightarrow O=C_6H_4=N-C_6H_4-NH_2$$

Endlich aus p-Nitroso-dimethylanilin z. B.:

$$HO-C_6H_5 + HO\cdot N=C_6H_4=N(CH_3)_2Cl \rightarrow HO-C_6H_4-N=C_6H_4=N(CH_3)_2Cl$$

(od. tautomere Formel)

Aus p-Amino-phenol und Phenol entsteht andererseits das Indophenol:

$$HO-C_6H_4-NH_2 + C_6H_5-OH \rightarrow HO-C_6H_4-N=C_6H_4=O$$

Die Verbindungen sind gegen verdünnte Säuren — weniger gegen konzentrierte — sehr empfindlich und werden von solchen in Amine und Chinone aufgespalten. Sie finden deshalb kaum mehr Anwendung als Farbstoffe. Die Farbtöne sind blau bis grün.

Dagegen haben sich neuerdings Küpenfarbstoffe aus Diarylidochinonen

$$C_6H_5-NH-C_6H_2(=O)_2-NH-C_6H_5$$

eingeführt. Man erhält sie durch Behandeln obiger Indamine mit Natriumsulfid, wobei wohl Oxazin- oder Thiazinfarbstoffe entstehen. [Helindongelb CG und Helindonbraun CM (M).]

Einzelne Farbstoffe.

Bindschedlers Grün

$$N{\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup C_6H_4 = N(CH_3)_2\cdot Cl}{\diagdown C_6H_4N(CH_3)_2}}$$

ist entstanden aus Dimethylanilin und Dimethyl-p-phenylendiamin oder p-Nitroso-dimethyl-anilinchlorhydrat und Dimethylanilin,

das Toluylenblau (Witt)

$$N{\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup C_6H_4 = N(CH_3)_2\cdot Cl}{\diagdown C_6H_2(CH_3)(NH_2)_2}}$$

aus p-Nitroso-dimethylanilinchlorhydrat oder dem entsprechenden Amin und m-Toluylendiamin,

endlich das α-Naphtholblau

$$N\begin{matrix}\diagup C_{10}H_6 = O \\ \diagdown C_6H_4N(CH_3)_2\end{matrix}$$

aus p-Nitroso-dimethylanilin und α-Naphthol. Es gibt bei der Reduktion ein in Alkali lösliches Leukoprodukt, welches an der Luft wieder leicht durch Oxydation in den Farbstoff übergeht; auf diese Weise kann α-Naphtholblau als Küpenfarbstoff verwandt werden, indem man tanningebeizte Baumwolle mit einer alkalischen Lösung der Leukoverbindung tränkt und den Farbstoff „entwickelt". Die so erhaltenen indigoblauen Färbungen sind zwar licht- und seifenbeständig, aber gegen Säure sehr empfindlich, so daß ihre Anwendung eine nur vorübergehende war.

Oxazine.

Die Oxazine können als Chinonimine aufgefaßt werden, bei welchen die beiden aromatischen Reste durch ein Sauerstoffatom verkettet sind:

HN= [Chinonimin-Ring] –N– [Ring] –NH₂ → HN= [Ringsystem mit N und O] –NH₂

Danach würden sie in Rücksicht auf diese Ableitung als p-chinoide Gebilde erscheinen

HN= [Ringsystem mit N und O] und O= [Ringsystem mit N und O]

Oxazim Oxazon

für die man einen Vorschlag Nietzkis folgend die Namen Oxazime (bei Anwesenheit von Aminogruppen) und Oxazone (bei Anwesenheit von Oxygruppen) besitzt.

Erst Kehrmann[1]) hat im Jahre 1899, veranlaßt durch die Ähnlichkeit mit den im Abschnitt „Azine" besprochenen Azoniumverbindungen und angeregt durch die Beobachtungen von Collie und Tickle[2]) über die basische Natur des Dimethylpyrons, o-chinoide Formeln in Betracht gezogen, welche für die einfachsten Verbindungen, wie folgt aufzustellen sind:

H_2N– [Ringsystem mit N und O–Cl] und HO– [Ringsystem mit N und O–Cl]

Der Beweis, daß o-chinoide Formen überhaupt existenzfähig sind, ließ sich durch Synthese der einfachsten Verbindungen ohne basischen oder sauren Substituenten erbringen:

[1]) Vgl. die zusammenfassende Abhandlung: Liebigs Ann. d. Chem. Bd. 414, S. 158. 1917.

[2]) Journ. of the chem. soc. (London) Bd. 75, S. 710. 1899.

und H_3C— —CH_3

Jedoch hat sich im Verlaufe weiterer Arbeiten gezeigt, daß es nicht statthaft ist, für alle Oxazine eine bestimmte Entscheidung zu treffen, sondern daß hier Tautomerie- (Desmotropie-) Erscheinungen auftreten. Im einzelnen Falle ist die Konstitution mit Hilfe des Vergleichs der Lösungsfarbe der Salze der Verbindungen mit der Lösungsfarbe von Verbindungen einwandfreier Konstitution[1]) bestimmbar, wie durch das vergleichende Studium der Absorptionsspektra:

z. B.

Base (orangefarben)

Einsäuriges Salz (fuchsinrot) Zweisäuriges Salz (blaugrün) Dreisäuriges Salz (blauviolett)

Diese p-chinoide 3-Amino-naphto-phenazoxoniumbase gibt also drei Reihen Salze, von denen das ein- und zweisäurige als p-chinoid, das dreisäurige als o-chinoid aufgefaßt werden kann, während die 6-Amino-naphtho-phenazoxoniumbase je ein ein- und zweisäuriges p-chinoides Salz liefert, aber kein o-chinoides dreisäuriges Salz:

Base (zitronengelb) Einsäuriges Salz (orangegelb) Zweisäuriges Salz (purpurrot)

Das 3-Amin ist entsprechend in stark saurer Lösung diazotierbar (Aminogruppe im Formelbild), während das 6-Amin gegen salpetrige Säure unempfindlich ist (auch in stark saurer Lösung als Iminobase vorhanden).

Das Studium der Absorptionsspektra geschieht in der Weise, daß man die Lage der Absorptionsbänder für die Verbindung zweifelhafter Konstitution bestimmt und sie mit der Lage von einwandfrei als o- oder p-chinoid konstituiert erkannter Verbindungen vergleicht. Die Formeln sind im nachfolgenden p- oder o-chinoid geschrieben, ohne

[1]) Vgl. hierzu auch den Abschnitt „Azine".

damit Stellung zu der Konstitution[1]) im einzelnen Falle nehmen zu wollen.

Farbe, Konstitution und Bedeutung. Durch den Ringschluß und den Eintritt des Sauerstoffatoms in den Ring findet keinerlei Farbänderung gegenüber den Indaminen und Indophenolen statt. Der Farbton bleibt blau bis violett. Oxazone sind von keiner färberischen Bedeutung, Oxazime kommen nur für die Baumwollfärberei auf Tanninbeize in Betracht, dagegen sind Oxazine, die neben Hydroxyl- und Aminogruppen noch Carboxylgruppen enthalten, als „Gallocyanine“ in der Wollfärberei auf Beizen und im Baumwolldruck von großer Bedeutung, weil die Lebhaftigkeit der basischen Farbstoffe neben guter Echtheit erreicht wird.

Darstellung. Die Darstellung geschieht durch Kondensation passender Komponenten zu o-oxysubstituierten Indaminen und Indoanilinen, welche in Leukoderivate von Oxazinen übergeführt werden und dann zu Oxazinen oxydierbar sind. Somit sind die bei den p-Chinoniminfarbstoffen angeführten Methoden entsprechend verwendbar.

Einzelne Farbstoffe.

Capriblau entsteht in folgender Weise aus salzsaurem p-Nitrosodimethylanilin und Diäthyl-amino-kresol:

$(C_2H_5)_2N$(HCl)–C_6H_4–NO + HO–$C_6H_3(CH_3)$–$N(C_2H_5)_2$ → $(C_2H_5)_2N$(HCl)–C_6H_3(=N·OH)(HO)$C_6H_2(CH_3)$–$N(C_2H_5)_2$ →

→ $(C_2H_5)_2N$(HCl)–[NH, O]–CH_3, $N(C_2H_5)_2$ → $(C_2H_5)_2N$–[N, O–Cl]–CH_3, $N(C_2H_5)_2$

oder Cl·$(C_2H_5)_2N$=[N, O]–CH_3, $N(C_2H_5)_2$

Der Farbstoff liefert ein lichtechtes Blau, ist aber teuer.

Naphtholblau R (B) ist ein aus p-Nitroso-dimethyl-anilin und β-Naphthol entstandener Farbstoff,

$(CH_3)_2N$–[N, O·Cl]

als erster Vertreter dieser Klasse von Meldola 1879 entdeckt. Daher wurden die Farbstoffe auch Meldolas Farbstoffe genannt.

[1]) Vgl. auch F. Kehrmann: Theorie der chinoiden organischen Oniumsalze. Helvetica chim. acta 1921, IV, S. 527, wo die Versuche, Komplexformeln für die Chinoniminfarbstoffe aufzustellen, zurückgewiesen werden.

Naphtholblau ist auch als Neublau (By), Baumwollblau R (B) (By) und Echtblau R (A) (und andere Namen) im Handel. Muscarin ist ein Oxyderivat des Naphtholblau, aus 2-7-Dioxy-naphthalin statt β-Naphthol.

Nilblau A (B) ist ein Amino-Naphtholblau, entstanden durch Einwirkung von p-Nitroso-diäthyl-m-aminophenol auf α-Naphthylamin.

Cyanamine sind von O. N. Witt entdeckte Farbstoffe, welche entstehen, wenn in Oxazime mit freier p-Stellung zum Stickstoffatom des Kernes der Rest eines primären oder sekundären Amins eintritt. Die Reaktionsfähigkeit ist durch die chinoide Natur der Oxazime bedingt.

So entsteht Neublau B (C), Baumwollblau B (B) oder Echtbaumwollblau (B) aus dem Naphtholblau, wobei während der Reaktion aus p-Nitroso-dimethylanilin durch Reduktion gebildetes Dimethyl-p-phenylendiamin in die freie p-Stellung des Oxazimes tritt:

$Cl \cdot (CH_3)_2N=$ [N, O] $+ H_2N-C_6H_4N(CH_3)_2$

$\rightarrow$ $Cl \cdot (CH_3)_2N=$ [N, O] $-NH-C_6H_4N(CH_3)_2$

Zu den Farbstoffen, welche in den Kernen noch Sauerstoff enthalten, gehört in erster Linie das technisch wichtige

Nitrosoblau MR (M), welches gewöhnlich auf der Faser durch Aufdruck von p-Nitroso-dimethylanilin, Resorcin und Tannin erzeugt wird. Der Farbstoff muß hiernach die Konstitution

$(CH_3)_2N-$ [N, O] $=O$

besitzen.

Technisch unwichtige Farbstoffe sind von Weselsky erhalten worden durch Behandlung einer ätherischen Resorcinlösung mit salpetrigsäure-haltiger Salpetersäure. Es entstehen so Resorufin und Resazurin. Das Resorufin entsteht ferner aus Nitrosophenol und Resorcin, wie aus Nitrosoresorcin und Phenol, so daß ihm die Konstitution:

$O=$ [ ] $-OH$, $=N \cdot OH$ $+$ [ ] $-OH$ $\rightarrow$ [O, O, N] $-OH$ oder $O=$ [O, N] $-OH$

zugesprochen werden darf.

Die Lösung in Alkalien zeichnet sich durch rosarote Färbung mit zinnoberroter Fluorescenz aus. Ein Tetrabrom-resorufin, welches durch

Behandlung des Resorufins mit Brom entsteht, gibt blaue rotfluorescierende Färbungen auf Seide und hat als Resorcinblau, fluorescierendes Blau oder Irisblau (B) Verwendung gefunden. Das Resazurin (von Weselsky Diazoresorcin genannt) entsteht neben Resorufin durch Einwirkung von Salpetersäure auf eine ätherische Resorcinlösung und besitzt ein Sauerstoffatom mehr als Resorufin. Seine Konstitution ist nach K. H. Meyer[1]) die folgende:

O= O —OH
N
||
O

Die Gallocyanine dagegen sind technisch von großer Wichtigkeit. Sie unterscheiden sich von den bisher besprochenen Farbstoffen dadurch, daß sie neben Amino- und Hydroxylgruppen noch Carboxylgruppen besitzen und infolge ihrer Konstitution beständige violette Lacke geben, welche Verwendung zum Färben chromierter Wolle und stärkere Anwendung in der Kattundruckerei finden, wo sie meist als Leukoverbindungen aufgedruckt werden.

Der erste Farbstoff war das Gallocyanin (C) (B) (By) (u. a.) oder Violett solide, von Köchlin erfunden, von der Konstitution:

COOH
N
$(CH_3)_2N$— O O
OH

entstanden aus p-Nitroso-dimethyl-anilinchlorhydrat und Gallussäure.

Gallaminblau (By) ist ein Gallocyanin aus Gallamid:

$CONH_2$
HO— —OH
OH

und p-Nitroso-dimethyl-anilin. Prune ist der Methylester des Gallocyanins. Läßt man auf Gallocyanine Anilin einwirken, so erhält man unter Austausch der Carboxylgruppe ein Anilinderivat, in welches man weiter eine Sulfogruppe einführt, z. B.:

$NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$
N
$(CH_3)_2N$— O O
OH

[1]) Ber. d. Chem. Ges. Bd. 52, S. 1476. 1919; Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 54, S. 338. 1921; vgl. hierzu F. Kehrmann u. H. Decker: Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 54, 2427 und 2435. 1921 und K. H. Meyer u. A. Gottlieb Billroth: Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 55, S. 823. 1922.

Möglicherweise tritt aber auch der Anilinrest in die der ausgetretenen Carboxylgruppe benachbarte Stelle, jedenfalls steht er bei Gallocyaninmethylester in der o-Stellung zur Carboxylgruppe, ohne die Carboxylgruppe auszutauschen. Der Farbstoff heißt Delphinblau B (By), eine isomere Verbindung Chromazurin.

Auch durch Einwirkung von sekundären Aminen, aliphatischen Aminen, ja Ammoniak erhält man derartige Produkte (Amidogallaminblau). Reduktionsmittel führen es in die für Druckzwecke wegen ihrer leichten Löslichkeit bevorzugten Reduktionsprodukte über, z. B.:

COOH
NH
$(CH_3)_2N$— —OH
O
OH

welche löslicher sind und sich leicht auf der Faser zum Farbstoff oxydieren. Reduktion durch schweflige Säure oder Sulfit führt gleichzeitig zu Sulfosäuren. (Chromocyanine, Indalizarine, Modernviolett.)

Auch synthetisch sind Sulfosäuren aus den Komponenten dargestellt worden (Gallocyanin MS).

Durch Einwirkung von Phenolen (Resorcin) auf Gallocyanin werden unter Abspaltung der Carboxylgruppe und Eintritt von Phenolresten Phenocyanine gebildet. Bei durch Esterifizierung geschützten Carboxylgruppen treten die Phenolreste in o-Stellung zur Carboxylgruppe.

Thiazine.

Die Thiazine können — den Oxazinen entsprechend — als Chinonimine aufgefaßt werden, bei welchen die beiden aromatischen Reste durch ein Schwefelatom verkettet sind:

N N
HN= —NH_2 ⟶ HN= —NH_2
S

Wiederum nennt man Thiazime die Verbindungen mit Aminogruppen, Thiazone solche mit Oxygruppen. Wenn auch die Thiazine sich vom Thiodiphenylamin ableiten,

NH
S

welches man durch Einwirkung von Schwefel auf Anilin erhalten kann, so erfolgt ihre Darstellung aus p-Chinonimen bei gleichzeitiger Anwesenheit von schwefelwasserstoff- oder thiosulfathaltigen Lösungen. Für ihre Konstitution sind ähnliche Vorstellungen maßgebend wie bei den Oxazinen. Auch hier konnte Kehrmann[1]) feststellen, daß sie

[1]) Vgl. die zusammenfassende Darstellung: Liebigs Ann. d. Chem. Bd. 414, S. 149. 1917.

starke Basen, aber diazotierbar sind und zog deshalb die o-chinoide Formel mit vierwertigem basischem Schwefel (Azthioniumverbindungen) in Betracht, z. B.:

[Strukturformel] statt [Strukturformel]

Es gelang ihm, das einfachste Thiazim:

[Strukturformel]

darzustellen und es wurde, wie bei den Oxazinen, daraufhin die Konstitution aller Thiazine als o-chinoid angesehen. Eine genauere Untersuchung der Farbe der mehrsäurigen Salze[1]) wie auch ihrer Absorptionsspektra hat erwiesen, daß hier Tautomerie-Gleichgewichte zwischen o- und p-chinoiden Verbindungen vorliegen.

Für die Thiazone bevorzugt Kehrmann auf Grund solcher Überlegungen wieder mehr p-chinoide Anordnung:

[Strukturformel] statt [Strukturformel]

Die Thiazine haben sich nur in wenigen Fällen Eingang in die Färberei verschaffen können. Die Farbtöne sind blau bis grün, die Farbstoffe selbst dienen als basische Farbstoffe auf Tanninbeize für Baumwolle; sie sind säureecht. Das Methylenblau ist der wichtigste und einer der echtesten basischen Farbstoffe.

Einzelne Farbstoffe.

Lauthsches Violett (1876),

[Strukturformel] oder [Strukturformel]

entsteht bei der Oxydation einer schwefelwasserstoffhaltigen Lösung von salzsaurem p-Phenylendiamin mit Eisenchlorid. Ebenso wurde es aus Diphenylamin (Bernthsen) in folgender Reaktion gewonnen, wodurch die Konstitution festgestellt ist:

---

[1]) Ähnlich wie bei den Oxazinen.

→ (mit Schwefel geschmolzen) → (nitriert)

O_2N — NH — S — NO_2 → (red.) H_2N — NH — S — NH_2

→ (oxyd. in Gegenwart von HCl) H_2N — N — S(Cl) — NH_2

Eine Bedeutung für die Färberei hat das Lauthsche Violett selbst nicht erlangt, dagegen ein Abkömmling mit vier Methylgruppen: das Methylenblau

$(CH_3)_2N$ — N — S — $=N(CH_3)_2$ (Cl)

Es ist zuerst von Caro 1877 durch Oxydation von Dimethyl-p-phenylendiamin bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff gewonnen worden. Seine Leukoverbindung kann auch durch Methylierung der des Lauthschen Violetts erhalten werden.

Diese Darstellungsweise ist verlassen und hat dem Thiosulfatverfahren Platz gemacht, wobei man von p-Nitroso-dimethylanilin ausgeht, dieses in salzsaurer Lösung zu Dimethyl-p-phenylendiamin reduziert, weiter in neutraler zinkchloridhaltiger Lösung mit Thiosulfat und Bichromat zu Dimethyl-p-phenylendiamin-thiosulfosäure umsetzt, diese durch Zusatz von Bichromat und Dimethylanilin zu der schwerlöslichen grünen Indamin-thiosulfonsäure vereinigt und das Zwischenprodukt endlich mit Zinkchloridlösung erwärmt, wobei unter Abspaltung von schwefliger Säure Methylenblau entsteht:

$(CH_3)_2N$—⟨⟩—NO → $(CH_3)_2N$—⟨⟩—NH_2 → ($H_2S_2O_3$ + Bichromat) $(CH_3)_2N$—⟨⟩—NH_2, —$S\cdot SO_3H$

→ + $C_6H_5N(CH_3)_2$ $(CH_3)_2N$—⟨⟩(—$S\cdot SO_3H$)—NH—⟨⟩—$N(CH_3)_2$ → + O

$(CH_3)_2N$ — =N — $S\cdot SO_3$ — $N(CH_3)_2$ → $(CH_3)_2N=$ (Cl) — N — S — $N(CH_3)_2$

Der Vorteil dieses Verfahrens ist, daß man die Hälfte des teueren Dimethyl-p-phenylendiamins durch billiges Dimethylanilin ersetzen kann und ein reineres Produkt in besserer Ausbeute erhält.

Das Methylenblau[1]) kommt meist als Chlorzinkdoppelsalz in den Handel und besitzt als basischer, grünstichig-blauer, lichtechter Baumwollfarbstoff große Bedeutung.

Methylengrün (M) (B) (By) entsteht aus dem Methylenblau durch Nitrieren und dürfte ein Mononitro-methylenblau sein.

Brillantalizarinblau (By) entsteht durch Einwirkung von β-Naphthochinon oder dessen Sulfosäuren auf p-Nitroso-diäthyl-anilin, indem man den Methylenblauvorgang sinngemäß durchführt, z. B.:

$(C_2H_5)_2N$—[—NH_2, —$S \cdot SO_3H$] → HO_3S—[=O, =O] → $(C_2H_5)_2N$—[N, S]—OH, O

Verwendet man eine andere Sulfosäure, so kann man auch zu sauren Farbstoffen (Indochromin T) kommen, z. B.:

SO_3H, $(CH_3)_2N$—[N, S]—OH, O

Diese Farbstoffe finden als sehr echte Wollfarbstoffe auf Chrombeize Verwendung.

Methylenviolett entsteht aus Methylenblau durch Kochen mit Lauge:

$(CH_3)_2N$—[N, S]—O oder $(CH_3)_2N$—[N, S]=O

Endlich wäre das Gallothionin zu nennen, das durch Einwirkung von p-Phenylendiamin-thiosulfosäure auf Gallussäure entsteht:

COOH, H_2N—[N, S]—OH, O

und als Wollfarbstoff auf Chrombeize dient.

[1]) Auch das Selenmethylenblau ist bekannt:

$(CH_3)_2N$—[N, Se]—$N(CH_3)_2$, Cl

Azine.

Als dritte Möglichkeit, von den Chinoniminen durch Ringschluß zu neuen Farbstoffklassen zu kommen, bleibt die Bildung von Azinen[1]), Abkömmlingen des Phenazins oder richtiger Diphenazins übrig:

N
N

Als Muttersubstanz dieser Klasse kann aber andererseits das Pyrazin aufgefaßt werden,

N
HC CH
HC CH
N

von dem sich dann Chinoxalin

N CH
CH
N

und das oben erwähnte Phenazin ableiten. Diese einfachen Azine sind schwach basische, gelbe Verbindungen, deren Salze schon durch Wasser leicht zersetzt werden und welche erst durch Eintritt von Auxochromen Farbstoffeigenschaft annehmen. Die Bedeutung der Azinfarbstoffe[2]) ist ungleich größer als die der Oxazin- und Thiazinfarbstoffe, einmal weil die Zugänglichkeit der Verbindungen eine leichtere ist, und ferner, weil durch Bildung der „Azoniumverbindungen" brauchbarere Farbstoffe erhalten werden.

Während nun der Ersatz eines oder mehrerer Kernwasserstoffe in dem Phenazin durch die Amino- oder die Hydroxylgruppe zu den sog. Eurhodinen (Aminoazine), z. B:

O
$-NH_2$
N

und den Eurhodolen (Oxyazine), z. B:

N
—OH
N

führt, ist, wie eben angedeutet, auch Substitution am Stickstoff möglich. Solche Azine, welche sich von dem Phenazoniumchlorid:

---

[1]) Zur Geschichte der Azine vgl. Nölting: Nachruf auf Witt. Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 49, S. 1806. 1916.

[2]) Die Schreibweise der Formel als „o- oder p-chinoid" soll wiederum der Erörterung der Konstitution nicht vorgreifen.

R Cl

ableiten, werden Azoniumverbindungen genannt.

Ist der Rest eine Phenylgruppe, so entstehen Abkömmlinge des

Cl

Phenylphenazoniumchlorids, dessen Monoamino-derivate Aposafranine heißen, die Diamino-derivate Safranine, die Aminooxy-derivate Safraninone und die Dioxy-derivate Safranole. Polyamino-phenylphenazoniumchloride heißen Induline und Nigrosine.

Vom Naphthophenazin leiten sich entsprechende Naphtho-phenazoniumchloride ab, z. B:

Cl

(Stellung der Doppelbindungen am Benzol- oder Naphthalinkern)

deren Amino- bzw. Oxyderivate (im Benzolkern substituiert) als Isorosinduline bzw. Isorosindone bezeichnet werden, während die im Naphthalinkern substituierten Rosinduline und Rosindone heißen. Es gelten nun für die Konstitution der Azinfarbstoffe genau die gleichen Grundsätze[1]), wie sie bei den Oxazin- und Thiazinfarbstoffen erörtert wurden. Ja, die Chemie der Azinfarbstoffe, zu welchen der älteste technisch hergestellte Teerfarbstoff — das Mauvein — gehört, ist der Ausgangspunkt für die ganze Streitfrage „o-chinoid oder p-chinoid" gewesen. Schon im Jahre 1890 haben O. Fischer und E. Hepp[2]) die Frage, ob solche Verbindungen in tautomeren Formen existieren, aufgeworfen und diese Anschauung in einer Reihe von Untersuchungen abgelehnt, während F. Kehrmann die o-chinoide Anordnung, zum Teil unterstützt von R. Nietzki vertrat. Auch hier haben erst wieder die Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution zu einer Entscheidung geführt. Es zeigt sich, daß die Konstitution

[1]) Vgl. die schon erwähnte zusammenfassende Abhandlung „Über die Natur der ringförmigen Chinonimid-farbstoffe" von F. Kehrmann: Liebigs Ann. d. Chem. Bd. 414, S. 131. 1917.

[2]) Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 23, S. 2788. 1890.

von der Stellung der Aminogruppe stark abhängig ist, wie nachfolgende Beispiele zeigen:

(I.)

Einsäuriges Salz (blaurot) — Zweisäuriges Salz (blaugrün) — Dreisäuriges Salz (braunrot)

(II.)

Einsäuriges Salz (grünlichblau) — Zweisäuriges Salz (gelb) — Dreisäuriges Salz (braunrot)

Man sieht, wie in dem Falle (II) die Möglichkeit para-chinoider Konstitution nicht vorhanden ist, und wie die Farbtöne der Salze sich von dem Fall (I) unterscheiden bis auf das dreisäurige Salz, welches in beiden Fällen gleicher Konstitution sein muß. Daraus läßt sich der Schluß ziehen, daß die ein- und zweisäurigen Salze des Falles (I) p-chinoid konstituiert sind. Auch die Lage der Absorptionsstreifen stimmt mit dieser Auffassung überein.

Die früheren Untersuchungen stützten sich im wesentlichen darauf, ob die Farbstoffe diazotierbar sind oder nicht, ob also die Amino- oder die nicht diazotierbare Iminogruppe vorhanden sei. Nimmt man aber im Sinne der neuzeitlichen Auffassung der Tautomerie an, daß hier Gleichgewichtszustände herrschen, und daß beim Angriff der salpetrigen Säure in saurer Lösung erst Umlagerung durch Bildung dreisäuriger Salze eintreten kann, so ist das Eintreten oder Unterbleiben solcher Umsetzungen von keiner Bedeutung für die Konstitution der Farbsalze selbst. Daraus ist die Erkenntnis erwachsen, daß die in Parastellung zum Stickstoff aminierten Azoniumfarbstoffe Verbindungen sind, welche je nach den äußeren Einflüssen die eine oder andere Gleichgewichtslage bevorzugen, und daß auch ein Gleichgewicht zwischen beiden Formen herrschen kann. Auch besteht kein Grund mehr, die ausschließliche o-chinoide Formulierung der Farbbasen selbst aufrechtzuerhalten, zumal weitgehende Ähnlichkeit zwischen diesen und den p-chinoiden Rosanilinbasen und Indaminen festgestellt worden ist. Die Schreibweise soll daher im folgenden durchaus keine Bevorzugung der einen oder anderen Form bedeuten.

Darstellung der Azine. Man erhält Azine durch:

1. Die Einwirkung von o-Diaminen auf o-Diketone; z. B. Chinoxalin aus Glyoxal und o-Phenylendiamin:

$$C_6H_4(NH_2)_2 + \begin{matrix}OCH\\|\\OCH\end{matrix} = C_6H_4\begin{matrix}-N{=}CH\\|\\-N{=}CH\end{matrix} + 2\,H_2O$$

oder Phenazin aus o-Phenylendiamin und o-Benzochinon:

$$C_6H_4(NH_2)_2 + O{=}C_6H_4{=}O = C_6H_4(N)_2C_6H_4 + 2\,H_2O$$

Sind die Diamine am Stickstoff substituiert. so erhält man statt Azinen Azoniumverbindungen:

R Cl

R Cl

2. Gemeinsame Oxydation von o-Diaminen mit Phenolen bei besetzter Parastellung (weil sonst Indophenolbildung eintritt, z. B. bei α-Naphthol):

β-Naphthol

3. Oxydation von o-Aminoazo-verbindungen mit Monaminen (Witt), z. B.:

β-Naphthylamin

oder nach Ullmann abgeändert, nämlich aus Diamino-azoverbindungen und β-Naphthol, z. B.:

4. Aus Indaminen, welche eine o-ständige Aminogruppe enthalten, so daß diese den Ringstickstoff liefert, z. B.:

5. Von großer technischer Bedeutung ist die gemeinsame Oxydation eines p-Diamins (mit einer unsubstituierten Aminogruppe) mit einem

Monamin mit freier p-Stellung und einem beliebigen primären Monamin, z. B.:

$(CH_3)HN-C_6H_4-NH_2 + C_6H_3(CH_3)-NH(CH_3) \rightarrow (CH_3)HN=C_6H_4=N-C_6H_2(CH_3)-NH(CH_3)$ (Indamin)

$(CH_3)HN=C_6H_4=N-C_6H_2(CH_3)-NH(CH_3) + NH_2-C_6H_5 \rightarrow (CH_3)HN-C_6H_3\langle N, N(Cl)(C_6H_5) \rangle C_6H_2(CH_3)-NH(CH_3)$

Die Reaktion läuft über die Indamine, deshalb können auch solche dargestellt und mit einem primären Amin der Oxydation unterworfen werden.

6. Oxydation von p-Nitrosoverbindungen und Phenyl-m-phenylendiamin:

$(CH_3)_2N(Cl)=C_6H_4=N\cdot OH + C_6H_5-HN-C_6H_4-NH_2 \rightarrow (CH_3)_2N-C_6H_3\langle N, N(Cl)(C_6H_5) \rangle C_6H_3-NH_2$

Es bedarf keiner weiteren Erörterung, daß die Azine und Azoniumverbindungen, die nur schwach farbig sind, durch den Eintritt von Auxochromen Farbvertiefung erleiden. Aber erst die Überführung eines der Azinstickstoffatome durch Arylierung in Azoniumstruktur führt zu technisch wertvollen Farbstoffen, welche die Töne von rot bis blauschwarz zeigen. Obwohl sie reine und klare Färbungen geben, haftet ihnen der Mangel der Lichtechtheit an, so daß ihre Verwendung nachgelassen hat. Es sind der Hauptsache nach basische Farbstoffe für Baumwolle und Papierfärberei.

Einzelne Farbstoffe.

Vorweg sei erwähnt das Flavindulin (B), ein auxochromloser Farbstoff, welches aus Phenanthrenchinon und Phenyl-o-phenylendiamin entsteht:

$C_{12}H_8(C=O)(C=O) + H_2N-C_6H_4-N(H_2)(Cl)(C_6H_5) \rightarrow C_{12}H_8(C=N)(C=N(Cl)(C_6H_5))C_6H_4$

Es färbt tannierte Baumwolle gelbbraun an.

Eurhodine. Die Eurhodine sind von Witt entdeckt, welcher jedoch nur die Monamino-phenazine so bezeichnete. Heute werden alle Mono- und Diamino-phenazine darunter zusammengefaßt.

Als Bildungsweisen kommen in Betracht: die Einwirkung von o-Chinonen auf Triamine mit 2 Aminogruppen in benachbarter Stellung, ferner ihre Darstellung aus o-Aminoazo-verbindungen und Monaminen, dann die Einwirkung von p-Nitrosoverbindungen auf m-Diamine und endlich von Aminochinonen auf o-Diamine.

Von den Monoazinen hat keines eine technische Bedeutung erlangen können. Bei den Diaminen kann man je nach der Verteilung der Aminogruppen in den Benzolkernen unsymmetrische und symmetrische unterscheiden. Der Grund, weshalb die Monazine keine Verwendung gefunden haben, liegt in ihrer schwachen Basizität und ihrer geringen Färbekraft. Die Basen sind gelb, die Salze rot.

Von den Diaminoazinen ist das Toluylenrot erwähnenswert. Aus Dimethyl-p-phenylendiamin und m-Toluylendiamin entsteht das Indamin Toluylenblau,

$(CH_3)_2N(Cl)=C_6H_4=N-C_6H_2(CH_3)(NH_2)(NH_2)$ → $(CH_3)_2N-C_6H_3<(N)(N\cdot HCl)>C_6H_2(CH_3)(NH_2)$

(blau) (rot)

welches beim Erhitzen mit Wasser in das Azin übergeht. Dargestellt wird es auch durch Einwirkung von salzsaurem p-Nitroso-dimethylanilin auf m-Toluylendiamin [Neutralrot (C)]. Einer allgemeinen Verwendung steht der durch Alkali bewirkte Farbumschlag von Rot nach Gelb im Wege.

Eurhodole. Sie entstehen aus Azinsulfosäuren durch Schmelzen mit Kali, ferner beim Erhitzen der Eurhodine mit konz. Salzsäure, endlich z. B. durch Kondensation von Oxynaphthochinon und o-Phenylendiamin:

$HO-C_{10}H_5(=O)(=O)$ → $HO-C_{10}H_5<(N)(N)>C_6H_4$

Oxynaphthophenazin.

Die Eurhodole besitzen schwach basischen und sauren Charakter, eine Bedeutung kommt ihnen nicht zu.

Safranine. Von bei weitem größerer Wichtigkeit als die bereits besprochenen Gruppen ist diejenige der Safranine. Es sind basische, rote bis violette Farbstoffe, deren Verwendung in neuerer Zeit nachgelassen hat. Zum Unterschied von den anderen Gruppen handelt es sich hier um Abkömmlinge des Phenylphenazonium, dessen stark basischer, ammoniumartiger Charakter hervorzuheben ist. Von den Farbstoffen enthält das vielgebrauchte Safranin T hauptsächlich Tolusafranin von der Konstitution:

H_3C CH_3 H_2N NH_2 N N Cl

während das einfachste Phenosafranin:

H_2N NH_2 N N Cl

wegen schlechter Ausbeute nicht hergestellt wird.

Die einsäurigen Salze sind rot, durch Eintritt von Methoxy- und Äthoxygruppen in den Farbstoff wird der Farbton nach Gelb hin, durch Alkyl- und Phenylgruppen nach Blau hin verschoben. Reduktion führt die Safranine in die Leukoverbindungen über, welche durch den Luftsauerstoff in die Safranine zurückverwandelt werden.

Zur Darstellung des Safranins sei erwähnt, daß man das zur gemeinsamen Oxydation notwendige Gemisch von p-Diamin und Monamin folgendermaßen erhält:

Man stellt durch Diazotieren von o-Toluidin Aminoazo-o-toluol dar:

NH_2, CH_3 → (diaz.) $N:N\cdot Cl$, CH_3 + CH_3, NH_2 → $N:N$, CH_3, CH_3, NH_2

Nun wird mit Zink und Salzsäure reduziert und so 1 Mol. p-Toluylendiamin und 1 Mol. o-Toluidin erhalten:

$N:N$, CH_3, CH_3, NH_2 → NH_2, CH_3 + H_2N, CH_3, NH_2

Man fügt ein Mol. Anilin hinzu, neutralisiert mit Kreide, versetzt mit Kaliumbichromat oder oxydiert kalt mit MnO_2 zum Indamin:

H_3C, $HN=$, N, CH_3, NH_2

und kocht längere Zeit. Dabei gehen die Indamine in Safranine über, was sich an dem Farbumschlag von Blau oder Grün nach Rot verfolgen läßt.

Statt des Anilins kann jedes andere primäre Monamin Verwendung finden. Die p-Stellung eines der mitwirkenden Monamine muß unbesetzt

sein. Als Basengemisch kann auch das sog. Echappé der Fuchsindarstellung (o-Toluidin und Anilin) Verwendung finden. Durch die Anwesenheit der Basen Anilin und o-Toluidin ist die Bildung von 3 Homologen möglich, einem dreifach, zweifach und einmal methylierten Phenosafranin, welche Verbindungen auch im technischen Safranin enthalten sind.

Aus der Synthese ließe sich nun mit demselben Recht eine unsymmetrische Konstitution ableiten, z. B:

CH_3—, H_2N—, —NH_2; NH_2—; —CH_3, NH_2 → C_3H—, H_2N—, N, N, Cl, —CH_3, NH_2

Die Gründe, welche man für eine symmetrische Konstitution beibringen kann, fußen einmal auf der von Nietzki[1]) durchgeführten Synthese eines phenylierten Safranin (Mauvein) aus p-Amino-diphenylamin und m-Aminodiphenylamin (I) einerseits und Diphenyl-metaphenylendiamin mit p-Phenylendiamin (II) andererseits, die nur bei Annahme einer symmetrischen Formel identisch sein können und sich als solche erwiesen:

I: H_2N—, H_2N, NH, —$NH(C_6H_5)$ — sym. und $NH\cdot C_6H_5$, NH_2, H_2N—, NH — unsym.

II: H_2N—, NH_2, HN, —$NH(C_6H_5)$ — sym. und NH_2, NH_2, $(C_6H_5)HN$—, NH — unsym.

ferner auf einer von Jaubert beobachteten Bildung eines Safranins[2]) aus einem Kondensationsprodukt von Pikrylchlorid mit m-Phenylen-

[1]) Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 29, S. 1442. 1896.

[2]) Vgl. hierzu Barbier und Sisley: Ann. de chim. et de physique 1908, S. 66; Hewitt, Newman und Winmill: Journ. of the chem. soc. (London) Bd. 95, S. 577; Chem. Zentralbl. 1909, II, S. 1999.

diamin, welches mit p-Phenylendiamin der Oxydation unterworfen wurde, wie folgt:

H_2N- $-NH$ + H_2N- $-NH_2$ → H_2N- N N $-NH_2$ Cl
O_2N- $-NO_2$ O_2N- $-NO_2$
NO_2 NO_2

Beide Aminogruppen des Safranins lassen sich diazotieren. Entfernung der ersten führt zum Aposafranin. beider zum Phenylphenazonium.

Indoinblau (B) (By) [Naphthindon B B (C), Janusblau (M), Diazinblau B R (K)] entsteht durch Diazotieren von Safranin und Kuppeln mit β-Naphthol. Es gibt auf Baumwolle indigoartige, ziemlich echte Töne.

Alkylierte Safranine. Alkylierte Safranine können nach einer schon unter den Darstellungsmethoden besprochenen Weise aus p-Nitrosoverbindungen und alkylierten Phenyl-m-phenylen-(toluylen)-diaminen gewonnen werden.

Dahin gehören das Dimethylderivat Methylenviolett 3 R A (M) oder Tanninheliotrop (C), Amethystviolett (K) (Tetraäthylsafranin), endlich die Rhoduline (B). Mauvein gehört ebenfalls in diese Klasse, es war der erste technisch dargestellte Anilinfarbstoff, den Perkin 1856 beim Behandeln von unreinem Anilin mit sauren Oxydationsmitteln erhielt. Dieser auch Perkins Violett oder Mauve genannte Farbstoff hat heute nur noch geschichtliches Interesse. Er ist nach den Untersuchungen von Perkin, Fischer und Hepp[1]) als ein phenyliertes Safranin aufzufassen; das einfachste Mauvein, das Perkinsche Pseudomauvein, ist auch von beiden letztgenannten Forschern aus p-Nitroso-diphenylamin und Anilin erhalten worden:

$(C_6H_5)HN-$ $-NO$ + NH_2 + $-NH_2$ → $(C_6H_5)HN-$ N N $-NH_2$ Cl

Rosolan (M) oder Methylheliotrop (M) ist das Tolu-mauvein.

Indazin (C) enthält ein dimethyliertes Mauvein, es gibt ein alkaliechtes Blau auf Baumwolle.

Echtneutralviolett B (B) ist ein Safranin, dessen Azoniumgruppe statt des Phenylrestes einen Alkylrest besitzt.

[1]) Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 21, S. 2617. 1888.

Sulfosäuren der Safranine sind: Naphthazinblau und die Säurecyanine aus entsprechenden Sulfosäuren, ebenso Wollechtblaumarken.

Rosinduline und verwandte Produkte. Rosindulin ist

H_2N— N N Cl

entstanden aus Benzol-azo-α-naphthylamin mit Anilin und Alkohol unter Druck. Das Rosindulin ist seiner Konstitution nach ein Aposafranin. Von Wichtigkeit ist die Disulfosäure des phenylierten Produktes [Azocarmin G (B)], das als gut egalisierender Wollfarbstoff dient. Beim Erhitzen mit Säuren unter Druck wird die Aminogruppe des Rosindulins durch die Hydroxylgruppe ersetzt. Offenbar ist dann hier eine anhydridartige Bindung zwischen Hydroxylgruppe und Azoniumgruppe eingetreten und ein Rosindon entstanden:

N O N C_6H_5

Rosindulin G (K) ist eine Sulfosäure eines Rosindons und färbt gelbstichig rot an.

Neutralblau (C) ist ein Isorosindulin, entstanden aus p-Nitrosodimethylanilin und Phenyl-β-naphthylamin:

$(CH_3)_2N$— —NO + HN— → $(CH_3)_2N$— N N Cl

Durch eine weitere Aminierung im Naphthalinkern werden echtere Farbstoffe erhalten, hierzu zählt Diphenylblau (A) und Äthylblau (M) wie auch Baslerblau, ferner Indulinscharlach (B), das im Azoniumrest eine Äthylgruppe enthält und im Kattundruck und als Zusatz beim Ätzdruck verwandt wird.

Magdalarot, entstanden durch Zusammenschmelzen von α-Aminoazonaphthalin mit α-Naphthylamin, ist das einfachste Safranin der

Naphthalinreihe, früher vor der Entdeckung der Rhodamine in der Seidenfärberei verwandt (rosa mit gelbroter Fluorescenz):

H_2N–, N:N, + NH_2, $C_{10}H_7$ → H_2N–, N, N, $-NH_2$, H_7C_{10} Cl

Ähnliche Naphthosafranine sind das Naphthylblau (K), Naphthylviolett (K) und Naphthylrot (K), infolge ihrer Fluorescenz für Seide bestimmt. Ihnen stehen Azindon G und R (K) nahe.

Induline. Diese Farbstoffe haben ebenfalls Azincharakter. Sie gehören zu den ältesten Farbstoffen, deren Bildung von Caro und Dale (1863) zuerst beobachtet worden ist. Induline entstehen in der sog. Indulinschmelze: beim Erhitzen von Amino-azobenzol, Azobenzol, Azoxybenzol und auch Nitrobenzol mit salzsaurem Anilin oder anderen Aminen. Die Neigung zur Bildung derartiger Farbstoffe ist so groß, daß auch bei anders verlaufenden oxydativen Kondensationsvorgängen, z. B. in der Fuchsinschmelze, solche entstehen. Als faßbare Zwischenverbindung tritt in diesen Schmelzen das Azophenin auf, dessen Konstitution durch O. Fischer und E. Hepp als ein Dianilino-chinondianilid festgestellt worden ist:

HN=, $N-NH \cdot C_6H_5$ + $H_2N \cdot C_6H_5$ → $(C_6H_5)HN-$, $N \cdot C_6H_5$, $(C_6H_5)N=$, NH, C_6H_5

Amino-azobenzol (chinoid)

Daneben findet sich in der Indulinschmelze noch das Chinondianil:

$N \cdot C_6H_5$, $N \cdot C_6H_5$

Als einfachstes Indulin ist dasjenige zu betrachten, welches aus dem salzsauren Azophenin durch Erhitzen entsteht. Hierbei wird Anilin und Wasserstoff abgespalten, und der Vorgang stellt sich so dar:

$(C_6H_5)HN-$, N, $(C_6H_5)N$, NH, C_6H_5 → $C_6H_5 \cdot N$, N, N, C_6H_5 + $C_6H_5NH_2$

In der Indulinschmelze entstehen je nach Art des Ansatzes und der Dauer der Einwirkung:

$(C_6H_5)HN$—, $(C_6H_5)HN$—, N, N, —NH_2, C_6H_5 Cl

Indaminblau (M)

$(C_6H_5)HN$—, $(C_6H_5)HN$—, N, N, —$NH(C_6H_5)$, C_6H_5 Cl

Indulin 3 B

und

$(C_6H_5)HN$—, $(C_6H_5)HN$—, N, N, —$NH(C_6H_5)$, —$NH(C_6H_5)$, C_6H_5 Cl

Indulin 6 B

Die Salze der Induline 3 B und 6 B[1]) sind nicht mehr wasserlöslich, in den Handelsprodukten dürften Gemische vorliegen.

Die Induline sind in Alkohol löslich und dienen als Spritlack (Indulin spritlöslich, Indulinbase R, B B, Echtblau, Indigen, Druckblau), ferner, in Acetin gelöst, als Tannin-druckfarbstoffe, wobei beim Dämpfen das Acetin die Verbindung mit dem Tannin vermittelt und sich dann in Glycerin und Essigsäure spaltet [Acetinblau (B), Acetindulin R (M), Druckindulin].

Sulfurieren führt zu in Wasser leicht löslichen, aber schlecht egalisierenden Wollfarbstoffen (Echtblau, Solidblau). Auch in der Tintenfabrikation finden solche Farbstoffe Verwendung.

Paraphenylenblau R entsteht beim Ersatz des Anilins in der Indulinschmelze durch p-Phenylendiamin. Nietzki faßt diese Produkte als in jedem Phenylrest noch aminierte Induline auf. Die freien Aminogruppen bewirken Löslichkeit.

Nigrosine sind blaugraue Induline, welche durch Zusatz von Nitrophenol oder Nitrobenzol zur Indulinschmelze entstehen. Über die Konstitution ist nichts bekannt. Sie sind spritlöslich, dienen für Spritlacke und hauptsächlich für Schuhcreme und können durch Sulfurieren in Wollfarbstoffe verwandelt werden (Anilingrau, Stahlgrau, Echtblauschwarz).

Fluorindine. Diese Farbstoffe, welche ihrer Schwerlöslichkeit und Alkaliunlöslichkeit wegen von keiner technischen Bedeutung sind, wurden von Caro und Witt entdeckt und in ihrer Konstitution von O. Fischer und E. Hepp aufgeklärt. Sie entstehen beim Erhitzen von Azophenin und durch Erhitzen der Salze von o-Diaminen.

Die Bildungsweise aus Azophenin führt zu folgender Formel:

$(C_6H_5)HN$—, =$N(C_6H_5)$, $(C_6H_5)N$=, —$NH(C_6H_5)$ — 4 H = C_6H_5, N, N, N, N, C_6H_5

[1]) Synthesen: Kehrmann, F.: Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 56, S. 2394. 1923.

Aus Diaminophenazin und o-Phenylendiamin ergibt sich das einfachste Fluorindin:

(tautomere Form) (Homofluorindin)

Endlich hat Nietzki folgende Kondensation aus 2 Mol. o-Phenylendiamin und m-Dinitro-dichlor-benzol durchgeführt:

(red.) (oxyd.)

Die Lösung der Fluorindine ist orange bis violettrot, die der Salze grünblau, meist zeigen sie ziegelrote Fluorescenz.

Anilinschwarz.

Unter Anilinschwarz versteht man einen Farbstoff, welcher bei saurer Oxydation des Anilins entsteht und stets auf der Faser erzeugt wird.

Als Oxydationsmittel können dienen: Mangansuperoxyd (Lauth 1864), Bleisuperoxyd und Chromate (Casthelaz 1874), Eisenoxydsalze (Persoz 1868), Chlorsäure entweder allein oder in Gegenwart von als Sauerstoffüberträger wirkenden Metallen wie Cer, Vanadium und Kupfer, Ferro- und Ferricyanid [Fritzsche, Lighfoot, Witz und Kruis, Prud'homme[1])].

Die Bedeutung des Anilinschwarz ist ungemein groß. Seine Hauptverwendungsgebiete sind die Erzielung billiger, schöner und echter schwarzer Farbtöne in der Baumwollfärberei und Baumwolldruckerei wie auch in der Seiden- und Halbseidenfärberei. Man färbt entweder im Bade (Färbeschwarz) oder tränkt die Faser mit den nötigen Stoffen und oxydiert (Oxydationsschwarz). Letzteres ist möglich durch Verhängen in warmer Luft (Hängeschwarz) oder Dämpfen (Dampfschwarz).

Das Färbeschwarz wird erzielt, indem man die Faser in eine Mischung von saurer Anilinsalzlösung und Bichromat bringt und die Oxydation entweder in der Kälte oder in der Hitze erfolgen läßt. Zwar wird namentlich beim Färben in der Kälte die Faser wenig angegriffen, aber das Schwarz ist nicht so schön wie das Oxydationsschwarz und auch reibunecht. Das Verfahren wird für Garn in Anwendung gebracht.

Das Oxydationsschwarz wird erzeugt, indem man die Faser mit Anilinsalz, Kupfervitriol, Natriumchlorat, Salmiak und essigsaurer

---

[1]) Einzeldarstellung von Noelting und Lehne. 2. Aufl. Berlin: Julius Springer 1904.

Tonerde tränkt, den Überschuß der Flüssigkeit entfernt und dann in einer Kammer bei 30—35° oxydiert (Hängeschwarz). Statt des langdauernden Verhängens kann bei höherer Temperatur gedämpft werden (Dampfschwarz). Sodann wird das Schwarz durch Chromieren im Färbebade entwickelt. Die Verfahren eignen sich für Garn und Stückware. Ähnlich ist der Anilinschwarzdruck, bei welchem die Oxydationsmischung verdickt aufgedruckt und als Hänge- oder Dampfschwarz entwickelt wird. Die so erzeugten Färbungen sind reibecht, ihre Herstellung schwächt aber die Faser mehr wie das Färbeverfahren und ist teurer wie das Einbadschwarz. Ein Nachteil aller Färbungen ist, daß sie leicht „vergrünen", d. h. einen grünen Schimmer bekommen, wozu besonders die Oxydationsschwarz-färbungen neigen. Man stellt diesen Übelstand durch eine Nachbehandlung ab, indem man nochmals unter Zusatz von Anilinsalz oxydiert. Ein völlig unvergrünliches Schwarz liefert das p-Amino-diphenylamin [Diphenylschwarzbase I (M)]. Diese Base wird ihres hohen Preises wegen nur für bessere Baumwollware viel angewandt.

Chemisch verläuft der ganze Vorgang so, daß die genannten Oxydationsmittel das Anilin zu dem Farbstoff oxydieren, wobei Zusätze wie Ferrocyankalium, Schwefelkupfer, Vanadiumchlorid usw. als Sauerstoffüberträger wirken.

Auch braune Töne sind durch andere Basen erzeugbar, so Paramin (B) und Fuscamin; ferner sind zu erwähnen Ursol (A) zur Erzeugung brauner Färbungen auf Pelzen aus p-Phenylendiamin oder p-Aminophenol, identisch damit Furreine und wohl Nakobraun.

Es erhellt aus diesen Angaben, daß die Enträtselung der Konstitution des Anilinschwarz eine sehr schwierige ist. Tatsächlich haben sich eine ganze Reihe von Forschern[1]) um diese Aufgabe bemüht. Die bei diesen Umsetzungen entstehenden Verbindungen auf ihre Identität zu prüfen, ist allein mit Rücksicht auf das hohe Mol.-Gewicht und die dadurch bedingte Unlöslichkeit und den amorphen Zustand der Anilinschwarzbase eine schwierige Aufgabe.

Die Kenntnis der Konstitution des Anilinschwarz ist R. Willstätter mit seinen ausgezeichneten Untersuchungen über Chinone zu danken, auch A. G. Green fällt an der Erforschung ein Verdienst zu.

Willstätters Untersuchung fußt auf einer Beobachtung Caros, wonach die gemäßigte Oxydation des Anilins in kalter wäßrig-alkalischer Lösung zu einem chinoiden Derivat des p-Amino-diphenylamins führt. Diese gelbe Substanz geht mit Säuren in einen unlöslichen grünen Farbstoff über: das alte Emeraldin, den Farbstoff, welcher das gefürchtete Vergrünen des Anilinschwarz zur Ursache hat. Willstätter zeigte, daß Caros chinoides Derivat eine Mischung aus:

$C_6H_5-N=C_6H_4=NH$ $C_6H_5-N=C_6H_4=O$

Chinonphenyldiimin   Chinonphenylmono-imin

---

[1]) Vgl. die Zusammenstellung bei Nietzki: Chemie der organ. Farbstoffe 1906.

ist und lehrte seine Reindarstellung. Das Chinonphenyl-diimin polymerisiert sich in ein dunkelgrünes, emeraldinartiges Produkt, welches er Emeraldin nennt und das auch aus Amino-diphenylamin in saurer Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd entsteht. Dieses Emeraldin[1]) ist von blauer Farbe und hat die Formel $C_{24}H_{20}N_4$. Diese Base läßt sich in benzolischer Lösung zu einem roten Chinonimin $C_{24}H_{18}N_4$ oxydieren für beide stellt er Indaminformeln auf:

(blaues Imin) $C_{24}H_{20}N_4$

N N NH —NH₂

(rotes Imin) $C_{24}H_{18}N_4$

N N N =NH

Formeln vom Anilino-chinontypus, z. B.

N·C₆H₅ —NH— —NH·C₆H₅ NH

lehnt er wegen der erfolglosen Bemühung, die Indamine in Azine zu verwandeln, ab.

Das rote Imin läßt sich nun unter allen möglichen Bedingungen polymerisieren, die dabei entstehenden Produkte nennt Willstätter Polymerisationsschwarz, sie sind nicht durchweg einheitlich, sondern schwanken je nach Art der Herstellung in der Zusammensetzung und den Eigenschaften.

Das durch Erhitzen mit Wasser im Rohr entstandene Polymerisationsschwarz hat die Formel $(C_6H_{4,5}N)_x$, es ist dem Anilinschwarz bereits ähnlich. Dieses Polymerisationsschwarz muß nun mindestens aus 2 Mol. der Reihe $C_{24}H_{18}N_4$ bestehen; daß es wirklich aus 2 Mol. besteht, wird aus der Hydrolyse mit verdünnter Schwefelsäure bewiesen, wobei der achte Teil des Stickstoffs als Ammoniak abgetrennt wird.

Für das Polymerisationsschwarz könnte deshalb die Formel $C_{48}H_{36}N_8$

N N NH NH N N N N =NH

in Frage kommen, wahrscheinlich enthält es zwei Wasserstoffatome weniger (s. weiter unten).

Die Indaminformel ist gegenüber der eines Anilinochinons sichergestellt durch die Oxydation der Verbindung zum p-Benzochinon,

---

[1]) Der Name Emeraldin ist früher für andere Verbindungen gebraucht worden, die mit Willstätters Emeraldin nicht identisch sind. Willstätter hat aber seine Bezeichnung aufrechterhalten. Hierauf muß beim Verfolgen der Literatur geachtet werden.

welche mit 95% der theoretischen Ausbeute verläuft und so die Anzahl der durch p-Bindung verknüpften Anilinreste angibt.

Neben dem stufenweisen Aufbau von Indaminen hat Willstätter auch die Oxydation von Anilin selbst zu Anilinschwarz untersucht und zieht durch Vergleich der so auf zwei Wegen erhaltenen Verbindungen folgende Schlüsse:

Als Leukobase kommt für die Oxydationsprodukte die folgende Verbindung in Betracht:

Durch Oxydation erhält man stufenweise Verbindungen mit einer steigenden Zahl chinoider Bindungen. Die Stufe $C_{48}H_{36}N_8$ ist wahrscheinlich nicht mit dem Polymerisationsschwarz identisch, sondern erst die nächste $C_{48}H_{34}N_8$

Beide Stufen unterscheiden sich wie folgt:

	Base	Salze	Lösung in H_2SO_4
dreifach chinoid: $C_{48}H_{36}N_8$	dunkelblau	grün	rötlich violett
vierfach chinoid: $C_{48}H_{34}N_8$	blauschwarz	dunkelgrün	violett, mehr blaustichig.

Den Übergang von vergrünlichem zu unvergrünlichem Schwarz sieht er in der Hydrolyse der endständigen Iminogruppe, welche er bei dem Polymerisationsschwarz durch Kochen mit verdünnter Säure oder durch Erhitzen im Rohr auf 200° oder auch durch Oxydationsmittel ausführt:

hydrolysiert u.	Base	Salze	Lösung in H_2SO_4
vierfach chinoid $C_{48}H_{33}ON_7$	mattschwarz	mattschwarz	violett, mehr blaustichig.

Die Formel dieses Schwarz, welches beim Einbad-Schwarzverfahren durch Überoxydieren mit starken Oxydationsmitteln erhalten wird, wäre dann

Gegen die Auffassung Willstätters[1]), dem Anilinschwarz eine Indaminformel zuzuweisen, sind eine Reihe von Einwendungen erhoben worden, die sich im wesentlichen auf die Tatsache stützen, daß Willstätter Anilinschwarzprodukte zur Untersuchung brachte, die in der Kälte und nicht wie technisches Oxydationsschwarz in der Wärme

[1]) Literatur: Willstätter: Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 40, S. 2665. 1907; Bd. 42, S. 2147, 4118, 4135. 1909; Bd. 43, S. 2976. 1910; Bd. 44, S. 2162. 1911; Green: Journ. of the chem. Soc. Bd. 97, S. 2388. 1910; Bd. 44, S. 2576. 1911; Bd. 45, S. 1955. 1912; Bd. 46, S. 33, 3769. 1913.

hergestellt seien. Auch wird auf die auffallende Erscheinung hingewiesen, daß die Indamine sich sonst durch Unbeständigkeit und Säureempfindlichkeit auszeichnen, während Anilinschwarz so beständig ist.

Green ist deshalb zu der Ansicht gekommen, daß das technische Anilinschwarz sich von den Produkten Willstätters durch eine weitere Aufnahme von Anilinresten unterscheidet. Er belegt diese Behauptung durch Behandlung der Willstätterschen Anilinschwarzprodukte mit Anilin oder anderen primären Aminen, wobei auf 1 Mol. Base 3 Mol. Anilin aufgenommen werden können. Er hat die gebildeten Produkte nach Willstätters Oxydationsmethode zu Benzochinon abgebaut und stimmende Werte erhalten können.

Auf Grund dieser Untersuchungen nimmt er nunmehr neue Azinformeln für das technische Anilinschwarz an:

Chlorat-Anilinschwarz

oder

Bichromat-Schwarz

Schlußbetrachtung. Während den p-Chinoniminen als Zwischenprodukten der Schwefelfarbstoffe ein dauerndes Absatzgebiet gesichert ist, ihre Bedeutung als Farbstoffe aber im wesentlichen als erloschen gelten kann, wird den verschiedenen Klassen der ringförmigen Farbstoffe, abgesehen von der Wichtigkeit für die Theorie ein angemessener Platz in der Färberei erhalten bleiben. Inwieweit hier noch neue Erfindungen zutage treten, hängt wohl im wesentlichen davon ab, ob in der Chinonforschung noch grundlegende Änderungen zu erwarten sind, die neue Gesichtspunkte für den Aufbau von Oxazinen, Thiazinen und Azinen ergeben. Wahrscheinlich ist dies nicht.

Da auch das Dunkel, welches über der Chemie des Anilinschwarz lag, erheblich gelichtet ist und die Forschung hier keinen neuen Antrieb für die Technik ergeben hat, so steht nicht zu erwarten, daß wertvolle Neuerungen gefunden werden können. Der überraschende Erfolg der Küpenfarbstoffe aus Verbindungen vom Chinontypus würde vielleicht noch ausdehnungsfähig sein.

Schwefelfarbstoffe.

Unter Schwefelfarbstoffen versteht man solche Farbstoffe, welche durch Einwirkung von Schwefel oder Schwefelalkali oder beiden Reagenzien, seltener anderen Schwefelverbindungen auf die verschiedensten organischen Verbindungen erhalten werden.

Die so erhaltenen Farbstoffe sind im weiteren Sinne des Wortes Küpenfarbstoffe, welche beim Erwärmen mit Schwefelalkali unter Reduktion in Lösung gehen und sich auf der Faser durch den Sauerstoff der Luft wieder oxydieren.

Auch die Betrachtung der sog. Primulinfarbstoffe kann hier anhangsweise erfolgen, weil sie der obigen Begriffsbestimmung über die Darstellung genügen und wahrscheinlich zu einem Teil der gelben Schwefelfarbstoffe in konstitutioneller Beziehung stehen, wenn auch ihr Anwendungsgebiet von dem der Schwefelfarbstoffe grundverschieden ist.

Darstellung. Die Bildung aller Schwefelfarbstoffe erfolgt so, daß man organische Substanzen mit Schwefel oder Schwefelnatrium oder einem Gemische dieser, also mit Natriumpolysulfiden, auf höhere Temperaturen (100—250°), mit oder ohne Zusatz von Wasser oder Alkohol, erhitzt. Von weiteren Zusätzen kommen Zink- und Mangansalze und für grüne Farbstoffe vorzugsweise Kupfersalze in Betracht. Die Einhaltung bestimmter Mengenverhältnisse sowie die Temperatur und die Einwirkungsdauer sind für die Erzielung bestimmter Farbtöne von großer Bedeutung. Die Schmelze wird nach Beendigung der Farbstoffbildung entweder unmittelbar in den Handel gebracht oder in Wasser gegossen und der Farbstoff durch Einpressen von Luft oder Fällen mit Salz oder Säure ausgefällt. Schwefelfarbstoffe, welche bei ihrer Darstellung nur mit Schwefel (fast ausschließlich für gelbe Farbstoffe angewandt) verschmolzen wurden, müssen häufig durch Erhitzen mit Schwefelnatrium in eine lösliche Form übergeführt werden, ehe sie verwandt werden können. Für bestimmte Zwecke, wie Zeugdruck, bei welchem ein Schwärzen der Kupferwalzen durch noch vorhandenes Schwefelnatrium wie Schwefel zu befürchten steht, sind besondere Reinigungsverfahren nötig.

Eigenschaften. Die Schwefelfarbstoffe sind amorphe Substanzen, welche in Wasser, Säuren und Alkalien unlöslich, jedoch in Schwefelnatriumlösung unter Reduktion löslich sind. Ihre Ausfärbung geschieht in der Kälte oder Wärme. Sie färben ungebeizte Baumwolle an und können daher auch als substantive Farbstoffe bezeichnet werden. Die Waschechtheit wie auch meist die Lichtechtheit dieser Farbstoffe ist eine gute, die Chorechtheit gering. Die Farbtöne gehen einerseits von Gelb bis Braun, andererseits von Violett nach Blau, Grün und Schwarz, so daß nur rein rote Töne fehlen.

Geschichtliches. Croissant und Bretonnière waren die ersten, welche Schwefelfarbstoffe technisch darstellten (1873), indem sie alle möglichen organischen Substanzen, wie Sägespäne und andere Abfallstoffe, mit Schwefel und Schwefelalkali schmolzen und den erhaltenen

Farbstoff als Cachou de Laval in den Handel brachten; mit diesen Farbstoffen erzielte man auf ungebeizter Baumwolle echte braune und graue Färbungen von sehr billigem Preise. Im Jahre 1887 wurde dann von Green das Primulin entdeckt, welches durch Erhitzen von p-Toluidin mit Schwefel auf hohe Temperatur entsteht, eine bereits früher von Merz und Weith, wie auch von Dahl & Co. studierte Reaktion. 1893 griff Vidal[1]) auf die Cachou de Laval-Farbstoffe zurück, indem er reine Benzol- und Naphthalinabkömmlinge mit Schwefel und Schwefelalkali verschmolz. Er erkannte die große Tragweite seiner Erfindung, auch seine Versuche die Konstitution der Verbindungen zu erklären, sind wohl im wesentlichen als gelungen zu bezeichnen. Nach seinen Angaben ließen sich braune, gelbbraune und schwarzbraune Färbungen herstellen.

Bei der nunmehr einsetzenden geradezu fieberhaften Tätigkeit wurde im Laufe der Jahre so ziemlich jeder zugängliche organische Stoff der Schwefelschmelze unterworfen.

Vidal zeigte ferner, daß man aus Aminophenolen und Dinitrophenolen schwarze Farbstoffe erhalten kann. Im Jahre 1897 wurde zum ersten Male ein Diphenylaminderivat zur Herstellung von Schwarz [Immedialschwarz (C)] verwandt, ihm folgten die blauen Schwefelfarbstoffe und mit dem Jahre 1900 wurden erstmalig Chinonimine [Immedialreinblau (C)] als Ausgangsstoffe benutzt; sie haben seitdem ihren unbestrittenen Platz behaupten können. Auch die Methoden waren inzwischen fortgeschritten. Von der einfachen Schwefelung ausgehend, lernte man die Verfahren unter Anwendung geeigneter Lösungsmittel kennen, ferner die Anwendung von Druckschmelzen, wodurch man reinere und kräftigere Farbstoffe erhielt. Rötlichere, allerdings technisch nicht sehr wertvolle Farbstoffe konnten erst erhalten werden, als man Azinfarbstoffe schwefelte, rein gelbe mit dem Jahre 1903 durch Schwefelung von m-Diaminen. In neuester Zeit wurde durch Verschmelzen von Carbazol-chinoniminen das Hydronblau hergestellt, welches an Echtheit dem Indigo den Rang abläuft.

Konstitution. Wie aus dem Vorstehenden schon ersichtlich, lassen sich bei der Art der Darstellung der Schwefelfarbstoffe, nämlich einer recht gewaltsamen Einwirkung von Polysulfiden auf die verschiedensten organischen Verbindungen und bei den physikalischen Eigenschaften der Schwefelfarbstoffe weder experimentell ganz sicher bewiesene Formeln für die einzelnen Klassen, geschweige denn bestimmte Formeln für jeden einzelnen Farbstoff aufstellen. Immerhin ist das Dunkel, das lange Zeit über die Konstitution der Schwefelfarbstoffe herrschte, ein wenig gelichtet, so daß mit einiger Bestimmtheit behauptet werden darf, daß die meisten Schwefelfarbstoffe entweder Thiazin- oder Thiazolringe enthalten, möglicherweise manche auch beiden Klassen angehören.

Der nächstliegende Gedanke wäre, die Einfügung einer oder mehrerer Sulfhydrylgruppen (SH) in den der Sulfidschmelze unterworfenen Kern

[1]) Über den Anteil, der R. Bohn an dem Erfindungsgedanken als solchem gebührt, vgl. P. Julius und M. Kunz: Nachruf auf R. Bohn. Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 56; A. S. 22. 1923.

allein in Betracht zu ziehen. Das Vorhandensein dieser Gruppe ohne starken Chromophor kann jedoch nicht genügen, um die Bildung von so stark farbigen Verbindungen wie auch ihre Beständigkeit zu erklären.

Es muß daher die Anwesenheit von Schwefel noch in anderer Bindung im Molekül angenommen werden, während die Wirkung vorhandener SH-Gruppen (wahrscheinlich gemacht durch die Alkylierbarkeit) sich auf die Verwandlung in unlösliche Disulfidgruppen — S—S— erstreckt, wodurch die Reduktion durch Schwefelnatrium und Oxydation durch den Luftsauerstoff genügend erklärt ist.

Die Gründe, welche nun dafür beizubringen sind, daß den blauen bis schwarzen Schwefelfarbstoffen gerade die Thiazinstruktur zugrunde liegt, sind etwa die folgenden:

Die genannten Farbstoffe gehen hervor aus Verbindungen wie z. B. p-Aminophenol:

HO—C_6H_4—NH_2

ferner 2-4-Dinitrophenol:

OH, NO_2, NO_2

und endlich aus 2-4-Dinitro-4′-oxy-diphenylamin:

O_2N—, NH, NO_2, —OH

bzw. den entsprechenden Indo-aminen.

Die Vorstellung liegt nahe, daß sich Nitro- bzw. Amino-phenole in erster Stufe beim Verschmelzen mit Schwefel zu Diphenylaminabkömmlingen kondensieren, so daß diese auch unter den Umständen, wo sie nicht Ausgangsstoff sind, als Zwischenverbindungen entstehen.

Da nun Amine wie auch Phenole von Schwefel in der o-Stellung substituiert werden, so ist die Bildung von Thiodiphenylamin-derivaten (also von Thiazinringen) aus Diphenylaminabkömmlingen bei der Schwefelung sehr wahrscheinlich:

NH, S

Je nach Art und Dauer des Schmelzvorganges könnten gebildete Thiazinringe sich zu größeren Molekülen vereinigen, wobei noch die Einführung der Sulfhydrylgruppen in den Kern diesen Verbindungen die Schwefelfarbstoffeigenschaften verleihen würde.

Diese Idee ist zuerst von Vidal ausgesprochen worden. Er hat durch Schwefelung von Verbindungen wie p-Aminophenol und p-Phenylendiamin Stoffe der Zusammensetzung:

H_2N—, S, —OH, NH

erhalten können. Da solche Verbindungen beim weiteren Schwefeln schwarze Schwefelfarbstoffe geben, so folgert er, daß die Bildung von Tetraphen-trithiazinen eintrete:

H, H_2N— (HO), S, N, S, NH_2 (OH), N, S, N, H, H

Auch die Bildung schwarzer Schwefelfarbstoffe aus p-Aminophenol und m-Phenyl-diamin mit Chromat und Thiosulfat (Claytonschwarz) deutet auf die Thiazinformel hin.

Ein Beweis für die Thiazinformel liegt in dem Aufbau von blauen Schwefelfarbstoffen, von A. Bernthsen und P. Julius[1]), denen nur die Thiazinkonstitution zukommen kann.

Ausgehend von p-Amino-dimethylanilin-thiosulfosäure und Hydrochinonen mit Sulfhydrylgruppen haben die Genannten beide Komponenten zu einem blauen Thiazinderivat kondensiert, dem Schwefelfarbstoffeigenschaften zukommen:

$(CH_3)_2N$—, —NH_2, —$S\cdot SO_3H$ + HO—, —SH, HS—, —OH → $(CH_3)_2N$—, N, SH, S, O

Es besteht nun die Möglichkeit, daß solche Thiazine sich mehrfach zu Disulfiden verketten[2]), etwa wie folgt:

$(CH_3)_2N$—, N, S—S, N, —$N(CH_3)_2$, S, O, O, S

Eine gewisse Schwierigkeit liegt nun in der Farbvertiefung von Blau nach Schwarz, da selbst dimolekulare Thiazinderivate keine Farbvertiefung zeigen.

Nach Möhlau[3]) zeigen schwarze Schwefelfarbstoffe gegenüber blauen eine Zunahme des Schwefelgehaltes wie folgt:

Farbstoff		Verhältnis des S-Gehaltes
aus Dimethyl-amino-oxy-diphenylamin D. R. P. 134 947	reinblau	20
aus Amino-oxy-diphenylamin D. R. P. 116 337	blau	30
aus Dinitro-oxy-diphenylamin D. R. P. 103 861	schwarz	50

[1]) Zeitschr. f. angew. Chemie Bd. 21, S. 2068. 1908; Chem.-Ztg. 1908, S. 956.
[2]) Meyenberg und Levy: Rév. gen. mat. col. 1902, S. 212.
[3]) Verh. Deutscher Naturf. u. Ärzte, Dresden 1907.

so daß sich eine Stufenleiter ergibt:

Indophenol → reinblaue Farbstoffe → dunkelblaue Farbstoffe → schwarze Farbstoffe.

Die Annahme des Thiazinringes findet auch eine Stütze in der von Gnehm und Kaufler[1]) ausgeführten Untersuchung, in welcher das Immedialreinblau, welches nach D. R. P. 134 974 durch Schmelzen von 4-Dimethyl-amino-4′-oxydiphenylamin oder dem Indamin mit Schwefel und Schwefelnatrium entsteht, einem bromierenden Abbau unterzogen wurde, wobei man eine krystallisierte Verbindung erhielt, der die Formel:

N
Br— —Br
$(CH_3)_2N$— S =O
Br Br

zukommt. Somit liegt dem Immedialreinblau jedenfalls ein Thiazin zugrunde, und man kann vermuten, daß an Stelle des Brom Sulfhydrylgruppen im Farbstoffmolekül sitzen.

Es soll nun nicht verhehlt werden, daß auch andere Möglichkeiten bestehen; einmal die Verkettung von Azinringen mit Thiazinringen oder Kombinationen des Thiazinringes mit dem noch zu besprechenden Thiazolringe oder mit dem Piazthiolringe[2]):

=N
S
=N

wie sie Ris[3]) annimmt, woraus sich sehr verwickelte, aber unbewiesene Formelbilder ergeben. Zusammenfassend ist mit Sicherheit anzunehmen, daß die blauen und schwarzen Schwefelfarbstoffe Sulfhydrylgruppen enthalten, worauf ihre Löslichkeit in Schwefelalkali beruht, und daß ihre Konstitution im übrigen auf der Bildung schwefelhaltiger Ringe beruht, welche die merkwürdigen physikalischen Eigenschaften bedingen.

Die Konstitution der gelben Primulinfarbstoffe, wie hier mit Rücksicht auf ihre wahrscheinliche Beziehung zu den gelben Schwefelfarbstoffen erwähnt sei, ist durch Untersuchungen von Gattermann und Jacobson im wesentlichen aufgeklärt worden. Schon durch A. W. v. Hofmann war aus einem Benzolderivat mit einer Seitenkette, dem Benzanilid, ein Phenyl-benzothiazol erhalten worden:

S
C—
N

[1]) Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 37, S. 2617, 3032. 1904.
[2]) Hinsberg: Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 22, S. 2895. 1889.
[3]) Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 33, S. 796. 1900.

Bei der Einwirkung von Schwefel auf p-Toluidin erhält man in Gegenwart von Bleioxyd bei 140° Thiotoluidin (Merz und Weith),

$$S[C_6H_3(CH_3)(NH_2)]_2$$

ohne einen Zusatz bei höherer Temperatur dagegen Dehydro-thiotoluidin:

$$H_3C-C_6H_3\langle{}^{S}_{N}\rangle C-C_6H_4-NH_2$$

Durch Methylierung kann man aus dieser schon schwach gelben Verbindung basische Farbstoffe erhalten (Thioflavin T). Erhitzt man jedoch noch höher, und zwar längere Zeit in Gegenwart von mehr Schwefel, so erhält man die Primulinbase (Green), welche durch Kondensation von einem Molekül Dehydro-thiotoluidin mit einem weiteren Molekül p-Toluidin nach folgender Gleichung entstanden sein kann:

$$C_7H_6\langle{}^{S}_{N}\rangle C-C_6H_4-NH_2 + C_6H_4\langle{}^{CH_3}_{NH_2} \rightarrow H_3C-C_6H_3\langle{}^{S}_{N}\rangle C-C_6H_3\langle{}^{N}_{S}\rangle C-C_6H_4-NH_2$$

Es besteht aber auch die Möglichkeit, daß sich zwei oder mehrere Moleküle Dehydro-thiotoluidin in gleicher Weise untereinander verbunden haben:

$$H_3C-C_6H_3\langle{}^{S}_{N}\rangle C-C_6H_3\langle{}^{N}_{S}\rangle C-C_6H_3\langle{}^{N}_{S}\rangle C-C_6H_4-NH_2$$

Vermutlich enthält die Primulinbase solche Verbindungen in wechselnden Mengen.

Der Konstitutionsbeweis stützt sich auf den Aufbau einer aus Dehydro-thiotoluidin durch Entaminieren erhaltenen Base und auf die Ergebnisse ihrer Spaltung. Somit darf den Primulinfarbstoffen der Thiazolring als Chromophor zugesprochen werden:

$$\begin{matrix} -C-S \\ | \\ -C-N \end{matrix}\rangle C-$$

Zur Bildung der gelben Schwefelfarbstoffe werden nun andererseits als Ausgangsstoffe verwandt:

m-Toluylendiamin oder acylierte m-Diamine, endlich Harnstoff und Thioharnstoffabkömmlinge dieser Amine. Alle diese Verbindungen sind dadurch gekennzeichnet, daß sie Seitenketten:

z. B. $CH_3-C_6H_3(NH_2)_2$ (m-Toluylendiamin: NH_2 oben, CH_3 links, NH_2 rechts unten am Benzolring)

---

[1]) Gattermann: Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 22, S. 424, 1064. 1889; Jacobson: Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 22, S. 331. 1889.

besitzen, oder daß die Aminogruppe aliphatische Reste enthält, während in der m-Phenylendiaminschmelze nur ein wertloser olivgrüner Farbstoff entsteht.

Sie sind also zur Thiazolbildung befähigt. Auch die hohe Temperatur, welche zu der Bildung gelber Schwefelfarbstoffe ebenso wie für die Primulinfarbstoffe nötig ist, spricht für ähnliche Konstitution, wie auch Farbton und geringe Lichtechtheit übereinstimmen. Es dürften daher hier hochmolekulare Thiazolringe mit Sulfhydrylgruppen als wahrscheinliche Konstitution anzunehmen sein.

Einteilung der Farbstoffe. Für die Einteilung kann der Farbton eine Unterlage bieten. Bei der durch ihre Billigkeit und Echtheit bedingten färberischen Bedeutung der Schwefelfarbstoffe ist eine Hochflut von Patenten zu verzeichnen gewesen, in welchen vermutlich aber zum Teil gleiche Farbstoffe niedergelegt sind, weil die genaue Kennzeichnung sehr schwierig ist.

Einzelne Farbstoffe. Die Handelsbezeichnungen der einzelnen Firmen sind:

Auronalfarbstoffe (t-M); Eklipsfarbstoffe (Gy); Immedialfarbstoffe (C); Katigenfarbstoffe (By); Kryogenfarbstoffe (B); Pyrogenfarbstoffe (G); Pyrolfarbstoffe (L); Schwefelfarbstoffe (A); Thiogenfarbstoffe (M); Thionfarbstoffe (K); Thionalfarbstoffe (S); Thioxinfarbstoffe (Gr-E).

Die Färbemethode besteht darin, daß man die Farbstoffe in Schwefelnatriumlösung löst, die Faser nach dem Behandeln in der heißen Flotte auswindet und den Farbstoff an der Luft durch Oxydation, zuweilen auch durch Behandlung mit Metalloxyden entwickelt.

Gelbe bis braune Farbstoffe.

Immedialgelb D (C) wird aus m-Toluylendiamin, ebenso Immedialorange N (C) bei höherer Temperatur erhalten.

Eklipsgelb (Gy) entsteht dagegen aus Diformyl-m-toluylendiamin, Kryogengelb G (B) aus m-Toluylendithioharnstoff, Pyrogengelb M (G) aus Methylamino-, Nitro-, Amino- und Oxy-benzylidenaminoverbindungen, ähnlich Thiongelb (K) und Thiogengelb (M).

Katigenschwarzbraun N (By), Sulfanilbraun (K), Pyrogenbraun (G), Kryogenbraun sollen dem Cachou de Laval verwandt sein, also durch Schmelzen cellulosehaltiger Stoffe erzeugt werden. Ferner sind braune Farbstoffe aus m-Diaminen, aus Resorcin, m-Kresol u. a. gewonnen worden.

Blaue und schwarze Farbstoffe.

An der Spitze stehen hier die Immedialfarbstoffe (C).

Immedialreinblau (C) entsteht durch Erhitzen von 4-Dimethylamino-4′-oxydiphenylamin mit Schwefel und Schwefelalkali in Gegenwart von Lösungsmitteln:

$$(CH_3)_2N-C_6H_4-NH-C_6H_4-OH$$

Immedialindone (C) entstehen aus der Schmelze des Oxydationsproduktes von p-Aminophenol mit o-Toluidin:

H_3C N
$HN=$ OH

Pyrogendirektblau (G) und Pyrogenblau R (G) aus Dinitrooxydiphenylamin mit Polysulfiden in alkoholischer Lösung unter Druck, Thionblau B (K) aus 2-Amino-4-nitro-4′-oxydiphenylamin bzw. dem Dimethylderivat und auch den Sulfosäuren durch Kochen mit Schwefelkohlenstoff am Rückflußkühler und Schmelzen der entstandenen thioharnstoffartigen Verbindung mit Schwefel und Schwefelnatrium.

Abweichend in seinen färberischen Eigenschaften ist das Hydronblau G, R und B (C), welches aus dem Kondensationsprodukt von Carbazol oder dessen *N*-Alkylderivaten mit p-Nitrosophenol:

N
NH O

durch langdauerndes Schwefeln mit sehr schwefelreichen Polysulfiden in alkoholischer Lösung entsteht, wobei die Löslichkeit in Schwefelnatrium abnimmt und die Ausfärbung daher mit Hydrosulfit vorgenommen werden muß. Es ist anzunehmen, daß gebildete Sulfhydrylgruppen bei diesem Vorgange allmählich wieder in unlösliche Gruppen übergeführt werden. Die Küpbarkeit beruht vielleicht auf der Reduktion von Chinonimingruppen.

Das Hydronblau besitzt hervorragende Echtheit, es ist auch gegen Chlor beständig, in ihm ist dem Indigo ein mächtiger Gegner erwachsen.

Vidalschwarz entsteht aus p-Aminophenol- u. a. Verbindungen, Immedialschwarz (C) aus 2-4-Dinitro-4′-oxy-diphenylamin und geht durch Behandeln mit Wasserstoffsuperoxyd (auch auf der Faser) in ein Blau über. Billiger erhält man tiefe Schwarzmarken aus 2-4-Dinitrophenol, solche sind Schwefelschwarz T (A), Katigenschwarz (By), Thiogenschwarz (M), Immedialschwarz N (C), Thiophenolschwarz (G). Inwieweit diese alle völlig gleich sind, sei dahingestellt.

Grüne Farbstoffe sind erhältlich durch Verschmelzen von verschiedenen Verbindungen, wie

NH
HO
$H_5C_6 \cdot NH$ SO_3H

oder

$NH \cdot C_6H_5$
$N = C_6H_4 = O$

unter Zusatz von Kupfersalzen.

Die rötlichen Schwefelfarbstoffe, welche durch Schwefeln von hydroxylhaltigen Azinen, wie Safraninonen, erhalten worden sind, zeigen trüben Farbton, in ihnen wird wohl der Azinring noch erhalten sein, der röteste ist der Thiogenpurpur (M).

Anhang.

Thioflavine und Primulinfarbstoffe.

Thioflavine. Führt man in die Aminogruppe des Dehydrothiotoluidin (s. S. 142) Alkylreste ein (durch Behandeln mit Halogenalkylen oder Alkohol und Salzsäure), so erhält man basische Farbstoffe, denen Ammonium- oder Thioniumcharakter zukommt:

H_3C—[Benzolring, S, N(Cl)(CH_3)]$>C\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2HCl$ oder H_3C—[Benzolring, S(Cl)(CH_3), N]$>C\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2HCl$

Das so erhaltene Thioflavin T (C) oder Rhodulingelb S (By) ist ein basischer Baumwollfarbstoff und erzeugt auf Tanninbeize gelbe Töne. Thioflavin S ist methylierte Dehydro-thio-toluidinsulfosäure und färbt Baumwolle unmittelbar an. Chloramingelb ist ein Oxydationsprodukt, entstanden durch Behandeln von Dehydro-thiotoluidinsulfosäure mit unterchlorigsauren Salzen und dürfte eine Azoxy- oder Azo-Verbindung sein.

Primulingelb. Primulingelb ist die Sulfosäure der Primulinbase (s. S. 142) und zieht auf ungebeizter Baumwolle mit gelber Farbe auf, ist aber wegen seiner Unechtheit nicht verwendbar. Dagegen liefert es mit Chlorkalk auf der Faser entwickelt ein sehr echtes Gelb. Die Bedeutung liegt in seiner durch die Aminogruppe bedingten Diazotierbarkeit und Kupplungsfähigkeit, die zu dem geschätzten waschechten, aber wenig lichtechten Primulinrot (Primulin → β-Naphthol) u. a. führt.

Das Primulin ist unter verschiedenen Namen im Handel, wie Polychromin, (Gy), Aureolin (D.H.) u. a. m.

Auch zur Bildung von Azofarbstoffen in Substanz haben das Primulin wie auch Dehydrothiotoluidin u. a. Thiazolbasen Bedeutung erlangt, wie die nachfolgende Zusammenstellung zeigt:

Primulin → Salicylsäure = Oriolgelb (Gy) oder Baumwollgelb R (B).

Primulin → Acetessigester = Dianilgelb 3 G (M).

Dehydro-thiotoluidin → 1-Naphthol-3-8-disulfosäure = Erika (A).

Dehydro-thiotoluidin → 1-8-Chlornaphthol-3-6-disulfosäure = Diaminrosa (C), Salmrot (B) oder Direktscharlach (K).

Andererseits wird Dehydro-thiotoluidin auch als Kupplungskomponente benutzt; so entsteht aus Dehydro-thiotoluidin-sulfosäure mit seiner eigenen Diazoverbindung gekuppelt das Thiazolgelb (By), welches aber nicht licht- und säureecht ist.

Läßt man auf Thiazolbasen andere Diazoverbindungen wirken, so erhält man Farbstoffe, die nun wieder diazotierbar sind und den Vorteil der sog. externen Aminogruppe besitzen, d. h. einer solchen, welche abseits in dem nur lose mit dem Thiazolring verbundenen Benzolkerne

sitzt und beim Diazotieren und Kuppeln auf der Faser den Ton nicht wesentlich verschiebt, sondern nur zur Erhöhung der Echtheit beiträgt.

Schlußbetrachtung. Die Flut der Patente auf diesem Gebiete hat nachgelassen, auch erwächst den Schwefelfarbstoffen bei ihrer mangelnden Chlorechtheit in den Küpenfarbstoffen ein gefährlicher Gegner, wenn auch erstere viel billiger sind. Immerhin sind in den letzten Jahren noch wertvolle Nachzügler erscheinen, wie z. B. das Hydronblau. Es ist deshalb nicht unmöglich, daß in dieser Farbstoffklasse noch gute Farbstoffe gefunden werden können, zumal die Aufgabe, rein rote Töne herzustellen, sich mit den bisherigen Methoden nicht hat lösen lassen.

Chinolin- und Acridinfarbstoffe.

Die Farbstoffe dieser Gruppe, welchen der Pyridinring:

$$\begin{array}{c} CH \\ HC\diagup\diagdown CH \\ HC\diagdown\diagup CH \\ N \end{array}$$

zugrunde liegt, kann man auffassen als Verbindungen, welche die schwache Azomethingruppe $-CH=N-$ oder die Carbimgruppe $=C=N-$ als Chromophor im Ringe besitzen. In offenen Ketten ist die farbgebende Stärke dieser Atomgruppierung gering, beispielsweise ist Benzyliden-anilin:

$$C_6H_5 \cdot CH = N \cdot C_6H_5$$

schwach gelb, dagegen ist Benzophenon-phenylimin:

$$(C_6H_5)_2C = N \cdot C_6H_5$$

deutlicher gelb, Fluorenon-imin:

$$\begin{array}{l} C_6H_4\diagdown \\ | \qquad\quad >C:NH \\ C_6H_4\diagup \end{array}$$

strohgelb.; durch den Eintritt von Auxochromen entstehen gelbe Verbindungen von Farbstoffcharakter wie das Rubifuscin:

$$(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH = N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 .$$

Auf anderem Wege gelingt es jedoch, beständige Farbstoffe dieser Art zu erhalten. Sie entstehen bei der Einwirkung von primären oder sekundären Basen auf Pyridin mit Hilfe aufspaltender Mittel (Bromcyan), wobei man Verbindungen folgender Konstitution erhält[1]):

$$\begin{array}{l} R_1\diagdown \\ \qquad >N-CH = CH-CH = CH-CH = N\diagup^{R_1}_{\diagdown R_2} \\ R_2\diagup \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad Cl \end{array}$$

---

[1]) Vgl. V. Meyer und P. Jacobson: Lehrbuch der organischen Chemie Bd. III, 3, S. 785.

Letztere Stoffe lassen sich von einem hypothetischen Glutacon-dialdehyd ableiten:

$$\text{Pyridin (CH, HC, CH, HC, CH, N)} + 2\,H_2O = NH_3 + \begin{matrix} & CH & \\ CH & & CH_2 \\ | & & | \\ CHO & & CHO \end{matrix} \rightleftarrows \begin{matrix} & CH & \\ CH & & CH \\ | & & \| \\ CHO & & CH\cdot OH \end{matrix}$$

Glutacondialdehyd

Alle diese Verbindungen haben keinerlei technischen Wert. Brauchbare Farbstoffe sollen jedoch entstehen, wenn man als Basen (R) sekundäre cyclische Basen (Dihydroindol usw.) verwendet, so Rosolrot, und Rosolscharlach (By).

Weiter sind technisch wertvolle Farbstoffe erhalten worden, wenn man Pyridin, dessen Absorption bei ähnlichen Wellenlängen wie die des Benzol beginnt, durch Angliederung von Benzolkernen in seiner Absorptionsfähigkeit stärkt und so, wie vom Benzol zu Naphthalin und Anthracen, zu Ringen wie Chinolin und dem schon gelben Acridin übergeht.

Chinolinfarbstoffe.

Die Darstellung des Chinolins kann nach der Skraupschen Synthese aus Anilin, Glycerin, Schwefelsäure und einem Oxydationsmittel erfolgen, auch kann Chinolin aus Teer Verwendung finden. Die farbbildende Natur des Chinolins ist, wie oben dargelegt, eine schwache, so daß die sich von ihm ableitenden Farbstoffe nur gelb sind. Erst durch Verkettung mehrerer Chinolinringe können rote bis blaue Farbstoffe (Cyanine) erzielt werden, bei welchen die Farbvertiefung auch von der Art der Verkettung abhängig ist.

Von färberischer Bedeutung ist nur das Chinolingelb als saurer Wollfarbstoff, die Bedeutung der Cyanine liegt auf dem Gebiete der Photographie.

Chinolingelb. Durch Einwirkung von Phthalsäure-anhydrid auf Chinaldin:

$$\text{Chinolinring (N)} - CH_3$$

bei Gegenwart von Chlorzink entsteht das Chinophthalon. Eibner fand, daß die Reaktion in zwei Stufen verläuft:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle O + CH_3\cdot C_9H_6N = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\C\end{matrix}\right\rangle O \ (C{=}CH\cdot C_9H_6N) \rightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle CH\cdot C_9H_6N$$

Isochinophthalon — Chinophthalon

Durch Behandeln mit rauchender Schwefelsäure wird das Chinophthalon in eine Sulfosäure (Gemisch von Mono- und Disulfosäure) übergeführt, welche Wolle hervorragend schön grünstichig gelb, aber lichtunecht anfärbt (Chinolingelb wasserlöslich). Chinolingelb spritlöslich ist die alkohol-lösliche Base.

Flavanilin. Erhitzt man Acetanilid mit Chlorzink auf 250—270°, so entsteht dieser Farbstoff, dessen Sulfosäure grünstichig gelbe Färbungen auf Wolle erzeugt.

Die Konstitution ergibt sich aus der von O. Fischer ausgeführten Kondensation von o- und p-Amino-acetophenon zu Flavanilin:

Es muß danach angenommen werden, daß Acetanilid unter dem Einfluß von Chlorzink in diese beiden Basen übergeht:

Eine Bedeutung kommt diesem Farbstoff nicht zu.

Cyanine. Der erste Farbstoff dieser Gruppe ist 1860 von Williams entdeckt worden, aber der hohe Preis, die Unechtheit Licht und Säure gegenüber, machen die Cyanine für die Färberei unbrauchbar; ihre Bedeutung beruht auf der Tatsache, daß sie imstande sind, Bromsilbergelatine innerhalb des Bereiches der grünen bis orangeroten Strahlen (500—650 $\mu\mu$) des Spectrums empfindlich zu machen, eine Wirkung, welche man vorher nur durch Farbstoffgemische unvollkommen erreichen konnte. Man nennt die Cyanine deshalb Sensibilisatoren[1]); sie entstehen durch Einwirkung von Alkali auf die Halogenalkylate der Py-Methylchinoline für sich oder auf Gemische dieser mit Chinolin, manchmal auch erst unter Zusatz von Formaldehyd oder bei Gegenwart von Sauerstoff. Es lassen sich unterscheiden:

1. **Apocyanine**[2]) (rote bis gelbe Farbstoffe) aus Chinolin und den nicht in α- oder γ-Stellung methylierten Homologen, z. B.:

Erythro-apocyanin (rot) Xantho-apocyanin (gelb)

[1]) Über die Anwendung in der Photographie vgl. Ullmann: Enzyklopädie der technischen Chemie Bd. IX, S. 132. Über die Verwendung dieser Farbstoffe in der Therapie: Merck, E.: Wissenschaftliche Abhandlungen Nr. 37, die Anilinfarben S. 242.

[2]) Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 44, S. 690. 1911.

W. König[1]) hält diese Formeln für unrichtig und hat die folgenden vorgeschlagen:

rot gelb

2. **Cyanine**[2]) (blaue Farbstoffe) aus Chinolin und in γ-Stellung methylierten Homologen. [Hierher gehört der älteste Cyaninfarbstoff, das Cyanin aus Lepidin-jodamylat, ferner Chinolinblau, Pinachromviolett aus im Benzolkern durch —$N(CH_3)_2$ substituierten Chinaldinen und Chinolin]:

3. **Isocyanine**[3]) (rote Farbstoffe) aus Chinolin und in α-Stellung methylierten Homologen [Äthylrot, Pinachrom, Orthochrom und Pinaverdol (M) wie auch Homokol (By)], bei welchen die Methylgruppe in die γ-Stellung des Chinolins eingreift:

4. **Pseudoisocyanine**[4]) (rote Farbstoffe) aus Chinolin und in α-Stellung methylierten Homologen, bei welchen die Methylgruppe in die α-Stellung des Chinolins eingreift:

Hierher gehören auch die von A. W. v. Hofmann entdeckten schwefelhaltigen Cyanine.

5. **Pseudodicyanine**[5]) (blaue bis blaugrüne Farbstoffe), welche aus in α-Stellung methylierten Chinolinen bei Gegenwart von Sauerstoff

[1]) Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 55, S. 3295. 1922.

[2]) Literaturzusammenstellung Journ. f. prakt. Chem. (2) Bd. 102, S. 63. 1921.

[3]) Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 45, S. 1408. 1912; Journ. f. prakt. Chem. (2) Bd. 98, S. 204. 1918.

[4]) Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 54, S. 786. 1921.

[5]) Wise, Adams, Stuart und Lund: Journ. of industr. a. engin. chem. Bd. 11, S. 460; Chem. Zentralbl. 1920, I, 754; Mills und Hamer: Journ. of the chem. soc. (London) Bd. 117, S. 1550. 1920; Braunholtz: Journ. of the chem. soc. (London) Bd. 121, S. 121, 169. 1922.

oder Formaldehyd entstehen (Pinacyanole, Farbstoffe von großer Bedeutung):

$$=CH-CH=CH-$$

N N

R^1 R^1 Ac

Hierher gehören auch Carbocyanine[1]) und Kryptocyanine[2]) (Hypocyanine), ebenso Pinaflavol aus p-Dimethylamino-benzaldehyd und α-Picoliniumsalzen.

6. **Dicyanine** (blaue Farbstoffe) aus in α-γ-Stellung dimethylierten Homologen, bei welchen eine γ-Methylgruppe an der Kondensation teilnimmt und die Anwesenheit von Sauerstoff bzw. Formaldehyd notwendig ist:

CH_3

$$-CH=CH-CH= \quad >N-R$$

N CH_3

R Ac

Für diese Formel, welche W. König[3]) aufgestellt hat, steht der Beweis noch aus.

7. **Isochinolinrot** und **Chinolinrot**[4]). E. Jacobsen[5]) erhielt (1882) durch Einwirkung von Benzotrichlorid auf Steinkohlenteer bei Gegenwart von Chlorzink einen roten Farbstoff (Isochinolinrot), den A. W. v. Hofmann[6]) näher untersuchte. Erst die Arbeiten Vongerichtens[7]) haben erwiesen, daß der Farbstoff durch Umsetzung des im Steinkohlenteer enthaltenen Isochinolins mit Chinaldin entsteht und daß ihm die Formel:

$$-CH=$$

N N

Cl CH

C_6H_5

erteilt werden darf.

A. W. v. Hofmann hatte aber auch beobachtet, daß Chinolin mit Chinaldin einen ähnlichen Farbstoff liefert (Chinolinrot). Seine Kon-

---

1) Mills und Hamer: a. a. O.

2) Adams und Haller: Journ. of the Americ. chem. soc. Bd. 42, S. 2661; Chem. Zentralbl. 1921, I, 574.

3) Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 55, S. 3295. 1922.

4) Die Namen der beiden Farbstoffe sind in den ersten Abhandlungen nicht streng voneinander geschieden.

5) Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 15, S. 2646. 1882.

6) Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 20, S. 4. 1887.

7) Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 43, S. 128. 1910; Bd. 45, S. 3346. 1912.

stitution kann heute durch die Synthese über das Dichinonyl-2-methan [G. Scheibe[1])] als sichergestellt gelten:

$$\text{(Strukturformel: zwei Chinolinringe, verknüpft über } -CH= \text{; N, N; Cl; CH; } C_6H_5)$$

Isochinolinrot färbt auf Wolle und Seide ein stark fluorescierendes, leuchtendes aber unechtes Rot und dient ebenfalls als Sensibilisator.

Die Farbstoffnatur all dieser Stoffe ist durch die konjugierten Doppelbindungen bedingt und von der Länge dieser Bindungen abhängig.

Berberin. Das Berberin findet sich in der Wurzel der Berberitze und ist ein Isochinolin-derivat, dem die folgende Konstitution zukommt:

$$\text{(Strukturformel: } O-CH_2\text{, O; } H_3CO-\text{; N, } CH_2\text{, } CH_2\text{; } H_3CO\text{; OH)}$$

Es färbt Seide und Leder gelb.

Acridinfarbstoffe.

Die Acridinderivate sind infolge weiterer Angliederung eines Benzolkernes von stärkerer gelber Farbe wie die des Chinolins, und die Bedeutung der Farbstoffe ist daher größer.

Für die Konstitution[2]) des Acridins stehen uns zwei Formelbilder zur Verfügung:

$$\text{(Strukturformel mit CH, N)} \quad \text{und} \quad \text{(Strukturformel mit CH, N)}$$

Eine absolut sichere Wahl zwischen der Annahme der Brückenbindung und der o-chinoiden Bindung oder auch einer centrischen Formel zu treffen, ist nicht möglich. Immerhin dürfte wegen der Ähnlichkeit mit Anthracen und den Phenazinen die o-chinoide Formel sehr in Betracht zu ziehen sein, zumal auch hier Metalladditionen wie beim Anthracen an die doppelte Bindung möglich sind. Bemerkenswert ist die starke Fluorescenz aller Acridinderivate. Das Acridin selbst, welches

[1]) Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 53, S. 2064. 1920; Bd. 54, S. 786. 1921.

[2]) Über die Konstitution der Acridinfarbstoffe vgl. Kehrmann: Liebigs Ann. d. Chem. Bd. 414, S. 181. 1917, wo die o-chinoide Formel bevorzugt wird.

sich im Steinkohlenteer findet, wird zu Farbstoffsynthesen nicht benutzt. Man stellt vielmehr solche Acridinabkömmlinge vornehmlich durch Kondensation von Aldehyden mit zwei Molekülen eines m-Diamins in Gegenwart von Mineralsäuren dar. Dabei tritt der Aldehydrest in p-Stellung zur einen und o-Stellung zur anderen Aminogruppe. Beim Erhitzen spalten die so erhaltenen Diphenylmethan-derivate Ammoniak ab und gehen in Dihydro-acridine über, welche durch Oxydation in Farbstoffe übergeführt werden können, z. B.:

Verwendet man dagegen Benzaldehyd, so gelangt man zu Phenylacridinen.

Monamino-acridine entstehen durch Einwirkung von Aldehyden auf z. B. m-Diamine und β-Naphthol- bzw. Aminen mit besetzter p-Stellung:

Die färberische Bedeutung der basischen Acridinfarbstoffe beruht auf ihrer Verwendung in der Lederfärberei. Hinderlich ist ihre Schwerlöslichkeit, welcher man durch Überführung in quaternäre Ammoniumverbindungen oder Alkylierung der Aminogruppen abgeholfen hat (Brillantphosphine (G), Aurophosphine (A), Coriphosphine (By).

Einzelne Farbstoffe. Acridingelb (L) entsteht durch Einwirkung von Formaldehyd oder Ameisensäure auf m-Toluylendiamin:

Aurazin (By) ist das ameisensaure Salz (Ersatz für Auramin), 3-6-Diamino-10-methyl-acridiniumchlorid ist das Trypaflavin (Antisepticum und Heilmittel gegen Schlafkrankheit):

Ein weiterer, Heilzwecken dienender Farbstoff ist das 2-Äthoxy-6,9-diamino-acridin (M), welches unter dem Namen „Rivanol" im Handel ist:

Acridinorange NO (L) oder Euchrysin 3 R (B) und Rhodulinorange N (By) sind aus m-Amino-dimethylanilin gewonnen worden:

Die Lichtechtheit ist gering, wie auch die des Benzoflavins, welches aus m-Toluylendiamin durch Kondensation mit Benzaldehyd entsteht:

Ähnlich ist Acridinorange R (L):

Verwendet man Phthalsäure-anhydrid statt Benzaldehyd, so erhält man Flaveosin, welches ein Gegenstück zu dem Rhodamin ist:

Chrysanilin, Canelle OF (B), Vitolingelb 5 G oder Phosphin ist der älteste Acridinfarbstoff, welcher bei der Fuchsindarstellung als Nebenprodukt entsteht und dort als Nitrat aus den Mutterlaugen abgeschieden wird. Bei der Fuchsindarstellung sind o-Toluidin, p-Toluidin und Anilin vorhanden. Das o-Toluidin oder p-Toluidin kondensiert sich mit zwei Molekülen Anilin zu Chrysanilin unter Beteiligung der Aminogruppe:

oder

→

Daß jedoch bei dem Vorgang das o-Toluidin die Methangruppe liefert, ist aus der Synthese vermittels o-Nitrobenzaldehyd und Anilin zu schließen, wobei ein 1-Nitro-4′-4″-diamino-triphenylmethan entsteht, das durch Reduktion in 1-4′-4″-Triamino-triphenylmethan übergeht, welches in Chrysanilin verwandelt werden kann:

NH_2 NH_2
CH
NH_2

Wahrscheinlich nimmt in der Fuchsinschmelze aber auch das zweite den Methankohlenstoff nicht liefernde Toluidin an Stelle von 1 Mol. Anilin an der Reaktion teil, so daß ein Gemisch homologer Basen entsteht. Der Farbton ist orangegelb. Verschmilzt man endlich tetraalkylierte Diamino-benzophenone mit salzsaurem m-Phenylendiamin und Chlorzink, so erhält man über m-Aminophenylauramine hinweg sog. Rheonine (B):

$(CH_3)_2N-C_6H_4-C(=O)-C_6H_4N(CH_3)_2 + H_2N-C_6H_4-NH_2 = (CH_3)_2N-C_6H_4-C(=N-C_6H_4-NH_2)-C_6H_4N(CH_3)_2$

$\rightarrow$ $(CH_3)_2N$ — N — NH_2 — C — $C_6H_4N(CH_3)_2$

Schlußbetrachtung. Die Bedeutung der Chinolinfarbstoffe liegt, abgesehen vom Chinolingelb, im wesentlichen auf dem Gebiete der Sensibilisatoren für photographische Zwecke. Diese Farbstoffe ermöglichen es, der photographischen Platte eine bis in das langwelligste Rot reichende Sensibilisierung zu erteilen. Die bisher bekannten Verbindungen genügen völlig den Anforderungen des photographischen Bedarfs. Für die wissenschaftliche Photographie wären Farbstoffe, die noch weiter ins Ultrarot sensibilisieren, erwünscht. Auch ist nicht von der Hand zu weisen, daß so leicht veränderliche Farbstoffe in irgend einer Weise für andere Zwecke nutzbar gemacht werden könnten.

Die Acridinfarbstoffe haben mit Rücksicht auf ihre Bedeutung z. B. bei der Lederfärberei ihren Platz behaupten können. Als neuer Gesichtspunkt ist in den letzten Jahren die starke Verwendung des Trypaflavins für Heilzwecke in Erscheinung getreten, die zu weiterem Ausbau einlädt, wie inzwischen die Einführung des Rivanols gezeigt hat.

Anthrachinonfarbstoffe.

Das Anthracen. Das Anthracen $C_{14}H_{10}$ ist der Kohlenwasserstoff, von dem sich alle Anthrachinonfarbstoffe ableiten. Aus seiner Synthese wie auch der seines Diketons, des Anthrachinons, ergibt sich seine Konstitution wie folgt:

```
           (8)      (9)      (1)
          ,CH\     ,C\     ,CH\
(7) HC//      \C/  |  \C/      \\CH (2)
     |         ||  |   ||        |
(6) HC\\      /C\  |  /C\      //CH (3)
          `CH/     `C/     `CH/
           (5)      (10)     (4)
```

Man bezeichnet die Stellungen 1-4-5-8 auch als α-Stellungen, die Stellungen 2-3-6-7 als β-Stellungen, die Stellungen 9-10 als meso- oder γ-Stellungen. Die Aufteilung der doppelten Bindungen führt zu zwei Benzolkernen und der oben angedeuteten Brückenbindung im mittleren Kern, womit für die große Reaktionsfähigkeit der γ-Stellungen kein guter Ausdruck geschaffen ist. Thieles[1]) Vorstellungen über die Partialvalenzen lassen in den γ-Stellungen Restaffinitäten erkennen, ohne daß die Annahme der Parabrücke nötig erscheint:

W. Schlenk[2]) hat ferner gezeigt, daß Anthracen unter Luftabschluß in Ätherlösung Natriummetall anzulagern imstande ist und unter zwischenzeitlicher vermutlicher Bildung von:

```
    H  Na
     \/
(Anthracengerüst)
     /\
    H
```

dann eine Verbindung der Formel:

```
    H  Na
     \/
(Anthracengerüst)
     /\
    H  Na
```

entsteht.

Da eine derartig schonende Behandlung kaum imstande ist, eine Brückenbindung zu sprengen, so ist diese Beobachtung entweder mit

---

[1]) Liebigs Ann. d. Chem. Bd. 306, S. 141. 1899.
[2]) Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 47, S. 473. 1914.

Hilfe der Thieleschen Vorstellung zu erklären oder spricht zugunsten einer Anthracenformel mit einem chinoiden Kern [Armstrong][1]):

oder einer solchen mit einem einheitlichen System von sieben untereinander konjugierten Doppelbindungen:

Für die erstere Formel ist R. Scholl[2]) eingetreten, für die letztere K. v. Auwers[3]) auf Grund spectrochemischer Untersuchungen. Immerhin darf vielleicht darauf hingewiesen werden, daß es nicht möglich zu sein scheint, mit einer einzigen Formel die Eigenschaften des Anthracens zu erklären[4]).

Zur Gewinnung von Anthracen kommt sein Vorkommen in den hochsiedenden Teilen des Steinkohlenteers in Betracht. Man preßt zu diesem Zwecke die Fraktion 270—400° scharf ab, und behandelt den Preßrückstand mit Lösungsmitteln wie Lösungsbenzol, Schwefelsäure, Pyridin oder Aceton u. a., um Beimengungen (Carbazol und auch Phenanthren) herauszulösen. Dieses so gereinigte Anthracen ist mindestens 80—90% und findet in diesem Zustande zur Anthrachinondarstellung Verwendung.

Anthrachinon. Das Anthracen ist der Oxydation leicht zugänglich. Die wichtigste Verbindung, welche man durch die Oxydation erhält, ist das Anthrachinon:

O
‖
C
C
‖
O

bei welchem die zwei Wasserstoffatome in Mesostellung durch je ein Sauerstoffatom ersetzt sind. Die Zwischenstufen, welche bei der Oxydation von Anthracen zu Anthrachinon erhalten werden können, sind fast alle bekannt. Wichtig für die Farbstoffchemie sind von ihnen das Anthrahydrochinon[5]):

---

[1]) Armstrong: Proc. Chem. Soc. 1890, S. 101.

[2]) Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 41, S. 2312. 1908.

[3]) Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 53, S. 941. 1920; Liebigs Ann. d. Chem. Bd. 430, S. 254. 1923; vgl. auch Kehrmann: Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 27, S. 3348. 1894; Hinsberg: Liebigs Ann. d. Chem. Bd. 319, S. 282. 1911; Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 38, S. 2800. 1905; K. H. Meyer: Liebigs Ann. d. Chem. Bd. 339, S. 37. 1911; Bd. 396, S. 133, 152. 1913.

[4]) Vgl. hierzu die Ansicht R. Willstätters über die Naphthalinformel: Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 46, S. 527. 1913; Bd. 56, S. 1407. 1922.

[5]) Reduktionsprodukte des Anthrachinons vgl. z. B. K. H. Meyer: Liebigs Ann. d. Chem. Bd. 379, S. 37. 1910.

C(OH) / C(OH) oder CH(OH) / CO

(Enolform) (Ketoform) Oxyanthranol

welches aus Anthrachinon mit Zinkstaub und Alkali entsteht. Verbindungen solcher Konstitution sind in den Reduktionsprodukten der Anthrachinon-küpenfarbstoffe enthalten, ferner dient das entsprechende Dioxy-anthrahydrochinon für die Darstellung von Chinizaringrün.

Das Anthranol:

CH / C(OH) oder CH_2 / CO

Enolform Ketoform

und seine Homologen, welche aus dem Anthrachinon bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure erhalten werden, können wie auch das Anthrahydrochinon als Ausgangsstoffe bei der Darstellung von Benzanthronfarbstoffen wie auch anderen Küpenfarbstoffen[1]) Verwendung finden.

Das Anthrachinon kennzeichnet sich nach seiner Bildung aus dem Anthracen als Diketon. Es wurde zuerst von Laurent im Jahre 1840 beim Behandeln von Anthracen mit Salpetersäure gewonnen. Die heute allgemein gebräuchliche Darstellung ist von Fritzsche, sowie von Graebe und Liebermann angegeben worden und besteht in der Oxydation des Anthracens mit Kaliumbichromat und verdünnter Schwefelsäure. Die Chromsäure wird aus dem entstandenen Chromisulfat[2]) neuerdings elektrolytisch wiedergewonnen. Das Anthrachinon wird endlich durch Umlösen oder durch Sublimation mit Wasserdampf rein erhalten. Neuerdings sind in Patenten eine Reihe von Verfahren niedergelegt, welche die Oxydation von Anthracen zu Anthrachinon mit Sauerstoff bei Gegenwart von Katalysatoren (z. B. Vanadinoxyde) bewirken, und technische Bedeutung haben.

Synthetisch läßt sich aus Phthalsäure-anhydrid und Benzol die o-Benzoyl-benzoesäure gewinnen, welche unter Wasserabspaltung in Anthrachinon übergeht:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle O + C_6H_6 \rightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix}COOH\\CO\cdot C_6H_5\end{matrix}\right. \rightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$$

(bei Gegenwart von $AlCl_3$)

Eine technische Bedeutung käme diesem Verfahren erst zu, wenn es im Preis mit dem des aus Teer gewonnenen Anthrachinons in Wettbewerb treten könnte, was gegenwärtig nicht der Fall ist. β-Methylanthrachinon, Chinizarin und Anthragallol werden aber nach dieser Synthese unter Anwendung entsprechend substituierter Ausgangsstoffe gewonnen. Auch kann die Methode zum Zwecke der Konstitutionsbestimmung Verwendung finden.

Abkömmlinge des Anthrachinons. Das Anthrachinon läßt sich in der verschiedensten Weise der Substitution unterwerfen. Die Wider-

[1]) Z. B. Helindonblau 3 G N aus Oxyanthranol D. R. P. 242 053 (M).

[2]) *Vielfach wird das Chromisulfat auch an die Chromlederfabriken verkauft.*

standsfähigkeit seines Kerns ist durch die Anwesenheit zweier stark negativer Gruppen begründet, welche die Festigkeit des Anthracenringes beträchtlich erhöhen. Wendet man die Gesetze der Substitution an, so ist zu berücksichtigen, daß zwei Benzolkerne vorhanden sind, in welchen je zwei benachbarte Wasserstoffatome durch zwei negative Gruppen — die Carbonylreste —, und zwar durch je ein und dieselben, substituiert sind. Diese beiden Carbonylgruppen werden daher die Substituenten gleichmäßig in die α- und β-Stellung lenken können, wie auch Phthalsäure bei Nitrierung und Sulfierung Gemische von 3- und 4-Derivaten liefert.

Die Bevorzugung einer Stellung wird daher von den Reaktionsbedingungen abhängen. Die Nitrogruppe tritt nun zuerst in die α-Stellung, die Sulfogruppe überwiegend in die β-Stellung. Die Gegenwart von Quecksilbersulfat beim Sulfieren führt jedoch zu α-Derivaten.

Auf diese Reaktionen baut sich die Darstellung fast sämtlicher Anthrachinonabkömmlinge auf. Saure Substituenten in α-Stellung zeigen im allgemeinen eine hohe Beweglichkeit, hervorgerufen durch die in o-Stellung zu ihnen stehende Carbonylgruppe. Ihr Ersatz durch die Aminogruppe, durch alkylierte Aminreste, Alkoxylgruppen und auch Chlor und Brom gelingt leicht. Bei β-Derivaten ist diese Austauschbarkeit schwieriger, oft nicht oder nur unter Druck ausführbar. Daß sie überhaupt gelingt, ist wohl der in p-Stellung zum β-Substituenten stehenden Carbonylgruppe zu danken, so daß hier ähnliche Abstufungen vorliegen, wie etwa bei o- und p-Chlor-nitrobenzol in der Beweglichkeit des Chlors.

Wird bei Benzolderivaten die Sulfogruppe leicht in der Kalischmelze durch die Hydroxylgruppe ersetzt, so gelingt diese Reaktion in der Anthrachinonreihe beim Erhitzen mit Kalkmilch unter Druck, ohne daß andere Umsetzungen nebenher laufen. Die Verwendung von Kalium- oder Natriumhydroxyd führt dagegen bei β-Anthrachinonsulfosäuren mit freier benachbarter α-Stellung zu Di- und auch Polyoxyanthrachinonen, indem vorhandene Sulfogruppen zwar durch eine Hydroxylgruppe ersetzt werden, aber gleichzeitig eine zweite Hydroxylgruppe eingeführt wird, z. B.:

$C_6H_4(CO)_2C_6H_3\text{—}SO_3H \rightarrow C_6H_4(CO)_2C_6H_2(OH)\text{—}OH$

Alizarin

Die Erklärung dieser Tatsache liegt in der auch anderweitig erprobten oxydativen Kraft der Alkalischmelze, welcher der leicht bewegliche Wasserstoff der α-Stellung zum Opfer fällt. Alizarin läßt sich auch aus Anthrachinon beim Schmelzen mit Alkalien, mit oder ohne Zusatz reduzierender Substanzen (D. R. P. 241 806, 245 987) erhalten. Nach D. R. P. 186 526 (B) läßt sich aber auch aus Anthrachinon mit konz. wässerigem Alkali unter Zusatz oxydierender Mittel Alizarin gewinnen.

Weitere Hydroxylgruppen lassen sich in Oxyanthrachinone, welche eine Hydroxylgruppe in 1-Stellung besitzen, ja in Anthrachinon selbst

durch Erhitzen mit anhydridhaltiger Schwefelsäure oder durch Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure einführen, wobei zwischenzeitlich Schwefelsäureester gebildet werden, z. B.:

$$C_{14}H_4O_2(OH)_2\langle{}^{O}_{O}\rangle SO_2$$

die von orangegelber Farbe und in Wasser unlöslich sind, bei Zusatz von Alkali unter Wasseraufnahme jedoch in das Salz einer Säure:

$$C_{14}H_4O_2(OH)_2\langle{}^{OSO_3K}_{OH}$$

übergehen, das mit Wasser in $C_{14}H_4O_2(OH)_4$ zerfällt [R. Bohn 1888; R. E. Schmidt 1889[1])].

Auch Dinitro-anthrachinone liefern mit anhydridhaltiger Schwefelsäure — am besten unter Zusatz von Schwefel (R. Bohn) oder unmittelbar mit Schwefelsesquioxyd (aus Oleum und Schwefel) (R. E. Schmidt) erhitzt Polyoxyanthrachinone. Für diese Reaktion ergibt sich das Bild, daß die Nitrogruppen in Hydroxylamingruppen verwandelt werden, diese sich in p-ständige Amino-oxyverbindungen umlagern, worauf nacheinander Chinonimine, Chinone, und die erwünschten Polyoxyverbindungen entstehen[2]), z. B.:

NO₂ / CO / CO / O₂N → NH·OH / CO / CO / HO·HN → OH, NH₂ / CO / CO / NH₂, OH →

OH, NH₂ / HO₃S—, HO— / CO / CO / —OH, —SO₃H / NH₂, OH → O, NH / HO₃S—, HO— / CO / CO / —OH, —SO₃H / NH, O →

O, O / HO—, HO₃S— / CO / CO / —OH, —SO₃H / O, O → OH, OH / HO₃S—, HO— / CO / CO / —OH, —SO₃H / OH, OH →

OH, OH / HO— / CO / CO / —OH / OH, OH

[1]) Vgl. auch C. Graebe: Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 23, S. 3739. 1890; Liebigs Ann. d. Chem. Bd. 276, S. 21. 1893; R. E. Schmidt u. L. Gattermann: Journ. f. prakt. Chemie (2) Bd. 44, S. 103. 1891.

[2]) Vielleicht laufen aber nebenher noch andere Umsetzungen, über diese vgl. P. Julius und M. Kunz: Nachruf auf R. Bohn. Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 56 A, S. 20. 1923.

Einer Beobachtung von R. E. Schmidt verdankt man die Entdeckung, daß die Verwandlung von Dinitro-anthrachinon in Hexa-oxy-anthrachinon mit konz. (an Stelle anhydridhaltiger Schwefelsäure) bei Zusatz von Borsäure gelingt. Es entstehen dann gegen Schwefelsäure beständige Borsäureester der Oxyanthrachinone. So hat sich allmählich die Verwendung der Borsäure in der Anthrachinonchemie eingebürgert, z. B. als Schutzmittel bei Oxydationen (Synthesen von Poly-oxyanthrachinonen), als Hilfsmittel bei Kondensationen (Synthesen aus Phthalsäureanhydrid und Phenolen, Ersatz von α-ständigen Hydroxylgruppen durch Reste aromatischer Basen) und als Hilfsmittel bei der Nitrierung (andere Lenkung der Nitrogruppen).

Die Annahme, daß es sich um esterartige Verbindungen der Borsäure mit Oxyanthrachinonen handelt, wird durch die Untersuchungen von O. Dimroth[1]) bestätigt. Durch Einwirkung von Boressigsäureanhydrid $B(OCOCH_3)_3$ auf α-Oxyanthrachinone erhält man Boressigester $R \cdot O \cdot B(OCO \cdot CH_3)_2$, welche in Meta-Borsäureester $(R \cdot O \cdot B \cdot O)$ übergeführt werden können. β-Oxyanthrachinone treten nicht in Umsetzung.

Der Grund muß in einer eintretenden Nebenvalenzbindung liegen, was durch die Tatsache, daß Anthrarufin (1-5-Dioxyanthrachinon) 2 Mol. Boressigester aufnimmt, Chrysazin (1-8-Dioxyanthrachinon) nur eines, wahrscheinlich gemacht ist:

$B{=}(O \cdot COCH_3)_2$ — Mit α-Oxyanthrachinon

$B{=}(O \cdot COCH_3)_2$, $B{=}(O \cdot COCH_3)_2$ — Mit Anthrarufin

OH, $B{=}(O \cdot COCH_3)_2$ — Mit Chrysazin

Die wichtigsten Verbindungen und ihre Abkunft sind in der auf Seite 168 und 169 folgenden Tafel zusammengestellt.

Einteilung der Farbstoffe. Färberisch lassen sich die Anthrachinonfarbstoffe in drei große Gruppen[2]) einteilen. Die erste umfaßt die Oxyanthrachinonfarbstoffe. Sie sind Abkömmlinge des 1-2-Dioxyanthrachinons (Alizarin) und geben auf der mit Metallsalzen gebeizten Faser Färbungen, deren Ton auch je nach der verwandten Beize wechselt. Die zweite Gruppe umfaßt die Oxy-, Amino- und Oxyamino-anthrachinon-sulfosäuren, welche als saure Wollfarbstoffe Verwendung finden. Die dritte endlich begreift solche Anthrachinonfarbstoffe, welche durch den Zusammentritt mehrerer Anthrachinonkerne oder eines Anthra-

[1]) Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 54, S. 3028. 1921; dort auch Literaturzusammenstellung.

[2]) Über den Stand der technischen Anthrachinonchemie vgl. den gleichnamigen Vortrag von R. E. Schmidt: Jahresbericht der ind. Ges. Mülhausen (1914); und Bulletin de la soc. chim. (4), Bd. 15, S. 1. 1914.

chinonkernes mit anderen Resten oder Ringen entstanden sind und als Küpenfarbstoffe bezeichnet werden.

Diese Einteilung ist nicht nur sachlich gerechtfertigt, sondern trägt auch zufällig der Geschichte der Anthrachinonfarbstoffe Rechnung.

Allen drei Gruppen kommen hervorragende Echtheitseigenschaften zu.

a) Oxyanthrachinonfarbstoffe.

Die Glieder dieser ersten Gruppe, an der Spitze ihr ältester und heute noch äußerst wichtiger Vertreter, das Alizarin, zeichnen sich alle durch das Vorhandensein von mindestens zwei in Stellung 1 und 2 befindlichen Hydroxylgruppen aus, sofern sie eine technische Bedeutung beanspruchen. Wie bereits in der Einleitung erwähnt, hatten Liebermann und v. Kostanecki[1]) die sog. Beizenregel aufgestellt, welche überhaupt nur denjenigen Oxyanthrachinonen Beizenfarbstoff-Charakter zusprach, welche zwei orthoständige Hydroxylgruppen in der Alizarinstellung (1:2) besitzen. Nach Einschränkungen, welche v. Kostanecki selbst gemacht hat, daß nämlich auch anderen Gruppen die Fähigkeit der Beizenfärbung zukommt, ist dann A. Werner die Lösung des Rätsels gelungen, wonach allgemein Beizenfarbstoffe eine derartige Konstitution aufweisen, daß sich eine salzbildende und eine zur Erzeugung einer koordinativen Bindung mit dem Metallatome befähigte Gruppe in solcher Stellung befinden muß, daß ein inneres Komplexsalz entstehen kann. Damit ist der Wert der 1-2-Stellung nicht bestritten. Weitere Untersuchungen liegen hier von P. Pfeiffer[2]) vor, welcher die Einwirkung von wasserfreiem Zinntetrachlorid auf eine Reihe von o-Oxyketonen und o-Oxychinonen untersuchte. Es geht daraus hervor, daß für die Komplexsalzbildung die zu den Carbonylgruppen o-ständige Hydroxylgruppe bestimmend ist, während für die Bildung normaler Salze eine m-ständige Hydroxylgruppe der ersteren den Rang abläuft. Durch die Untersuchungen von R. Scholl[3]) über die Einwirkung von Ferricyankalium auf Alizarin in alkalischer Lösung scheint andererseits erwiesen, daß es nicht notwendig ist, die Verschiedenheit in der Farbstoffnatur von z. B. Alizarin und Anthragallol nach v. Georgievics[4]) durch Annahme o-chinoider und p-chinoider Konstitution bei der Salzbildung zu erklären:

C(OH), O, OH, CO — (o-chinoid)   C(OH), OH, OH, =O, CO — (p-chinoid)

[1]) Liebigs Ann. d. Chem. Bd. 240, S. 245. 1887.

[2]) Liebigs Ann. d. Chem. Bd. 398. S. 137. 1913.

[3]) Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 51, S. 1419. 1918; Bd. 52, S. 565, 1142, 1829. 1919; vgl. auch Baudisch: Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 52, S. 146. 1919; und O. Dimroth u. Th. Faust: Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 54, S. 3021, Anm. 3. 1921.

[4]) Monatshefte f. Chemie Bd. 32, S. 329. 1911.

weil sich eine einfachere Erklärung geben läßt. Es ist nämlich in Oxyanthrachinonen die Möglichkeit der Bildung von Komplexringen sowohl zwischen Carbonyl- und ortho- bzw. paraständigen Hydroxylgruppen gegeben, wie auch zwischen zueinander ortho- und paraständigen Hydroxylgruppen, etwa:

$$C_6H_4\langle(C{=}O\cdots Me{-}O)(C{=}O)\rangle C_6H_3 \quad \text{und} \quad C_6H_4\langle(C{=}O)(C{=}O)\rangle C_6H_2\langle(O)(O)\rangle Me'\!\cdot\!Me$$

Für den Alizarinlack könnte z. B. die Formel:

Me

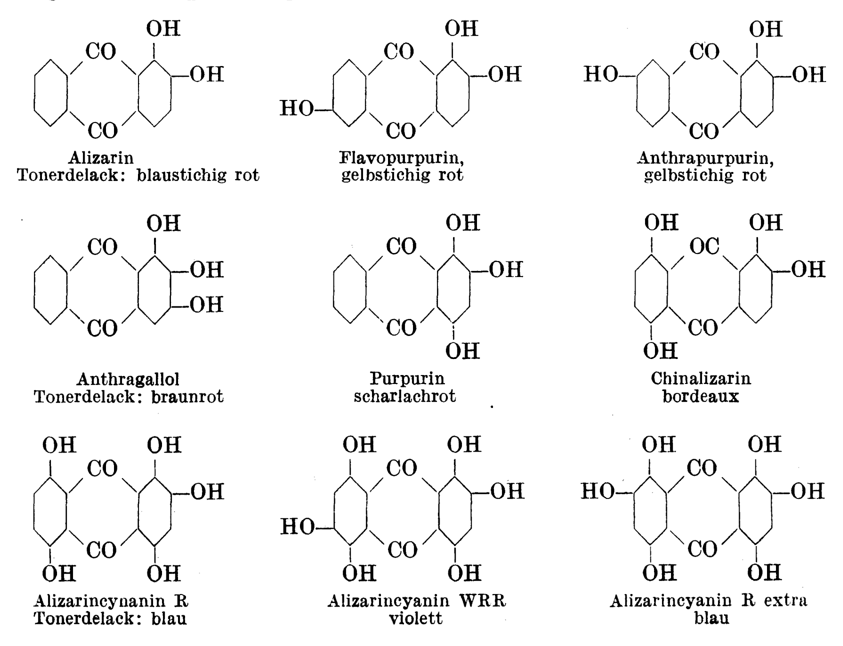
O O····Me

| O

O

in Betracht kommen.

Ferner verdient die Tatsache noch hervorgehoben zu werden, daß bei Eintritt von weiteren Hydroxylgruppen in Alizarin fast immer die α-Stellung sich als die stärker farbvertiefende erweist, wie die nachfolgenden Beispiele zeigen:



Alizarin
Tonerdelack: blaustichig rot

Flavopurpurin,
gelbstichig rot

Anthrapurpurin,
gelbstichig rot

Anthragallol
Tonerdelack: braunrot

Purpurin
scharlachrot

Chinalizarin
bordeaux

Alizarincynanin R
Tonerdelack: blau

Alizarincyanin WRR
violett

Alizarincyanin R extra
blau

Alizarin. Das Alizarin (1-2-Dioxyanthrachinon) verdankt verschiedenen Umständen seine besondere Bedeutung. Ist diese Verbindung:

OH
CO
—OH
CO

doch nichts anderes, als der seit alten Zeiten bekannte Hauptfarbstoff der Krappwurzel, der Färberröte, einer Pflanze aus der Familie der Rubiaceen. Die ungemahlene Wurzel führt den Namen Alizari oder Lizari und enthält das Alizarin in Form eines Glucosids der Ruberythrinsäure $C_{26}H_{28}O_{14}$ u. a. neben einem zweiten Oxyanthrachinon, dem Purpurin. Die Ruberythrinsäure ist durch Säuren bzw. durch Enzymwirkung in Alizarin und Glucose spaltbar:

$$C_{26}H_{28}O_{14} + 2\,H_2O \quad = \quad C_{14}H_8O_4 + 2\,C_6H_{12}O_6.$$

Der Krapp wurde hauptsächlich in Frankreich und dem Elsaß angebaut und seine Erzeugung vor 1868 auf 50 Millionen kg Wurzeln von $1-1^1/_2\%$ Alizaringehalt angegeben.

Da gelang es zwei jüngeren Fachgenossen von A. v. Baeyer an der Gewerbeakademie zu Berlin, C. Graebe und C. Liebermann (1868), mit Hilfe der von v. Baeyer entdeckten Zinkstaub-Reduktionsmethode festzustellen, daß das Anthracen als Kohlenwasserstoff dem Krappfarbstoff zugrunde liegt. Sie gingen an einen Aufbau des Alizarins. Bei dem damaligen Stand der Teerproduktenindustrie mußten sie sich das hierzu nötige Anthracen durch Destillation von „Dachpappenöl" selbst herstellen, nachdem die Teerfabrik Rütgers in Erkner es abgelehnt hatte, Anthracen zu beschaffen. Aus dem Anthracen gewannen sie das Anthrachinon, aus diesem ein Dibromid, das beim Kochen mit fast wasserfreiem Ätzkali Alizarin lieferte. Die Übereinstimmung mit dem Naturfarbstoff[1]) ließ sich leicht feststellen, und die erste Synthese eines solchen war vollbracht.

Konnten auch auf dieses Verfahren Patente genommen werden, als erstes das amerikanische vom 18. Nov. 1868, so war die Darstellung technisch noch recht unvollkommen. Im Verein mit der Badischen Anilin- und Sodafabrik, insonderheit mit H. Caro[2]), wurden die Versuche fortgesetzt. Graebe und Liebermann hatten sich bemüht, das Anthrachinon zu sulfieren, dies gelang jedoch nicht, weil sie nicht genügend hoch erhitzten. Erst Caro beobachtete, daß man auf über 200° erhitzen muß, um eine Sulfosäure zu erhalten, aus welcher beim Schmelzen mit Ätzkali Alizarin entsteht.

Das Patent auf dieses Verfahren wurde am 25. Juni 1869 in England eingereicht, einen Tag später reichte der englische Forscher Perkin ein Patent auf die gleiche von ihm aufgefundene Umsetzung ein. Nach einer Vereinbarung zwischen den Patentnehmern sollten die Patente

[1]) Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 2, S. 14. 1869.
[2]) Vgl. Bernthsen: Lebensbild von H. Caro. Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 45, S. 2987. 1912.

gemeinschaftliches Eigentum beider Besitzer sein. Ein preußisches Patent war nicht zu erhalten, „weil dem Verfahren der Sulfierung die Neuheit mangele“[1]). Somit war das Verfahren in Preußen frei. Man glaubte nun damals, daß es Anthrachinon-disulfosäuren seien, welche man auf diese Weise erhielt, und die bei der Behandlung mit Alkali in Alizarin übergehen. Es entstand aber aus dem in Wahrheit vorhandenen Gemisch von β-Mono- und 2-6- bzw. 2-7-Disulfosäure einmal aus der Monosulfosäure Alizarin, das 1-2-Dioxyanthrachinon, aus den Disulfosäuren zwei Trioxy-anthrachinone (Flavopurpurin und Isopurpurin). Im Jahre 1871 soll diese Tatsache den Alizarinfabrikanten bekannt gewesen sein, 1876 wurde sie von Perkin[2]) veröffentlicht. 1873 wurde von J. J. Koch in der Fabrik Gebr. Gessert in Elberfeld die Anwendung rauchender Schwefelsäure zwecks Sulfierung eingeführt, welche bei niederer Temperatur vorzugsweise Monosulfosäure liefert. Der Vorgang der Alizarindarstellung aus der Sulfosäure war aber ebenfalls verbesserungsfähig, da ja eine Zufuhr von Sauerstoff nach der folgenden Gleichung nötig erscheint:

$$C_{14}H_7O_2(SO_3Na) + 3\,NaOH + O = Na_2SO_3 + C_{14}H_6O_2(ONa)_2 + 2\,H_2O$$

Eine theoretische Ausbeute ließ sich deshalb erst erzielen, als J. J. Koch einen Zusatz von chlorsaurem Kali zur Natronlauge einführte, die Schmelze unter Druck vornahm, und das alte Verfahren des Schmelzens in Backöfen unter Luftzutritt verlassen wurde.

$$3\,C_{14}H_7O_2(SO_3Na) + 9\,NaOH + KClO_3$$
$$= 3\,C_{14}H_6O_2(ONa)_2 + 3\,Na_2SO_3 + KCl + 6\,H_2O.$$

Das Alizarin kommt als 20proz. Paste in den Handel. Zwar wird auch der Frachtersparnis halber Alizarinpulver geliefert; die Verwendung als 20proz. Paste gewährleistet jedoch eine feine gleichmäßige Verteilung, welche für ein gutes Aufziehen des in Wasser fast unlöslichen Farbstoffes auf die gebeizte Ware und namentlich für die Druckerei erforderlich ist.

Nach einer Angabe von Brunck wurden im Jahre 1871 bereits 15 000 kg, 1872 ca. 50 000 kg, 1873 100 000 kg, 1877 750 000 kg, 1884 1 350 000 kg, 1902 2 000 000 kg (100proz. Ware) hergestellt, sie soll inzwischen bis auf 2 800 000 kg gestiegen sein.

Während 1870 der Preis des Kilogramms (berechnet auf 100proz. Ware) 200 M. war, war er 1873 auf 120 M., 1878 auf 23 M. gefallen, er erreichte 1881 die Grenze der damaligen Ertragfähigkeit, 1913 bewertete er sich auf 5,25 bis 6 M. dank der Gründung einer Alizarinübereinkunft.

Damit war dem Krapp das Urteil gesprochen. Jetzt ist dessen Gebiet auf die Herstellung von Krapplacken für die Malerei beschränkt; die Gründe für seine Verwendung dort und in ganz wenigen Fällen können

---

[1]) Eine etwas abweichende Darstellung findet sich in A. v. Baeyer: Gesammelte Werke. Braunschweig: Friedr. Vieweg & Sohn 1905, S. XVII. Hierzu auch Bernthsen: a. a. O.

[2]) Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 9, S. 281. 1876.

nur in der Anwesenheit der Purpurin-3-carbonsäure[1]) in dem Krapp liegen, welche den Farbton ändert:

Von den Metallacken sind für die Färberei der rote Tonerdelack, der violette Eisenlack und der braunviolette Chromlack von Wichtigkeit. Von diesen findet überwiegend der Tonerdelack Verwendung, wobei scharlachrote Farbtöne erzeugt werden. Der Vorgang dieser sog. Türkischrotfärberei wird bei Gegenwart von Ölbeizen bewirkt, welche ursprünglich aus saurem Olivenöl hergestellt wurden, heute meist aus mit Schwefelsäure sulfoniertem Ricinusöl bestehen.

Die Tatsache, daß bei der Färbung kalkhaltiges Wasser vorhanden sein muß, hat zu der Vorstellung geführt, daß wohl gemischte Kalk- und Aluminiumlacke vorliegen, wofür ja auch in den besprochenen Untersuchungen von Pfeiffer Anhaltspunkte gegeben sind.

Man unterscheidet das sog. Altrotverfahren, das durch Erfahrung gefundene uralte sehr langwierige Verfahren, welches Färbungen von unerreichter Echtheit und wundervollem Farbton gibt, von dem Neurotverfahren, welches auf chemischer Grundlage ausgearbeitet, schneller zum Ziele führt, aber an Echtheit und Lebhaftigkeit der Färbungen dem ersteren etwas nachsteht.

Trioxy-anthrachinone. 1-2-6-Trioxy-anthrachinon.

Flavopurpurin. Die zugehörige Sulfosäure (2-6-Disulfosäure) entsteht durch Sulfonieren des Anthrachinons bei höherer Temperatur im Gemenge mit 2-7-Disulfosäure:

welche man auf Grund der verschiedenen Löslichkeit ihrer Salze voneinander trennen kann.

Durch Verschmelzen der 2-6-Disulfosäure mit Ätznatron und chlorsaurem Natrium entsteht das Flavopurpurin.

1-2-7-Trioxy-anthrachinon.

[1]) Synthetische Darstellung aus Alizarincarbonsäure (1:2:3) und aus Chinizarincarbonsäure (1:4:3) durch Oxydation (D. R. P. 260 765, 272 301).

Iso- oder Anthrapurpurin entsteht aus der 2-7-Disulfosäure durch Verschmelzen mit Natriumhydroxyd und chlorsaurem Kalium.

Die beiden genannten Trioxyanthrachinone, welche in den Anfängen der Alizarinherstellung dem Alizarin durch die Unkenntnis der bei dem Sulfierungsvorgang entstehenden Gemenge von Sulfosäuren beigemengt waren, werden heute für sich erzeugt. Reines Alizarin ist blaustichig, die Mischungen mit den Trioxyanthrachinonen sind gelbstichig.

Blaustichsorten [reines Alizarin[1])] sind: Alizarin VI (B), Alizarin Nr. I (M), Alizarin I extra (By).

Reines Flavopurpurin hat die Handelsnamen: Alizarin G I oder RG (B), Alizarin SDG (M), Alizarin XD (By).

1-2-4-Trioxy-anthrachinon. [Strukturformel: Anthrachinon mit OH in 1-, 2- und 4-Stellung]

Das Purpurin findet sich in der Krappwurzel neben dem Alizarin, es läßt sich technisch durch Oxydation von Alizarin mit Schwefelsäure und Braunstein und durch Erhitzen von α-Nitro-alizarin mit Schwefelsäure gewinnen, färbt mit Tonerde gebeizte Baumwolle scharlachrot an und kommt wegen geringer Echtheit beschränkt zur Verwendung als Purpurin (B), Alizarin Nr. 6 (M), Alizarinpurpurin (By).

1-2-3-Trioxy-anthrachinon, Anthragallol (Anthracenbraun oder Alizarinbraun). [Strukturformel: Anthrachinon mit OH in 1-, 2- und 3-Stellung]

Anthragallol wird synthetisch [Seuberlich[2])] durch Erhitzen von Benzoesäure und Gallussäure[3]) mit konz. Schwefelsäure gewonnen:

$$C_6H_5\text{—COOH} + \text{HOOC—}C_6H_2(OH)_3 \rightarrow C_6H_4(CO)_2C_6H(OH)_3 + 2\,H_2O$$

Es liefert mit Chrombeize wertvolle braune Töne von hervorragender Echtheit.

---

[1]) Die technische Bedeutung und die Markenbezeichnung der folgenden Farbstoffe — auch der anderen Klassen der Anthrachinonfarbstoffe — ist nicht einwandfrei zu ermitteln, so daß Unstimmigkeiten gar nicht zu vermeiden sind.

[2]) Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 10, S. 38. 1877.

[3]) Bei der Kondensation von Benzoin mit Gallussäure entsteht das Benzoingelb (R. Bohn), dem nach C. Graebe die Konstitution [Strukturformel: H_5C_6—C=, —O—, CO, —OH, —OH] zukommt. Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 31, S. 2975. 1898.

Tetraoxy-anthrachinone. Zur Erzeugung dieser vier Hydroxylgruppen enthaltenden Derivate ist die Anwendung der von R. Bohn einerseits und von R. E. Schmidt andererseits aufgefundenen Methode nötig. Die Art dieser Umsetzung ist bereits in der Einleitung zu diesem Abschnitt besprochen worden. Eine weitere Methode ist die dort besprochene Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf 1-5- und 1-8-Dinitroanthrachinon.

1-2-5-8-Tetraoxy-anthrachinon oder Chinalizarin:

OH OH
OH –OH
OH
OH

entsteht aus Alizarin durch Behandlung mit rauchender Schwefelsäure. Sein Tonerdelack ist bordeauxrot, es kommt als Alizarinbordeaux B (By) in den Handel. Auf Chrombeize gibt es dunkelviolettblaue Töne.

1-3-5-7-Tetraoxy-anthrachinon oder Anthrachryson:

OH
HO– CO
CO –OH
OH

bildet den Ausgangsstoff für Säurealizarinblau. Es ist synthetisch aus 3-5-Dioxybenzoesäure zu erhalten.

Pentaoxy-anthrachinone. Das 1-2-4-5-8-Pentaoxy-anthrachinon:

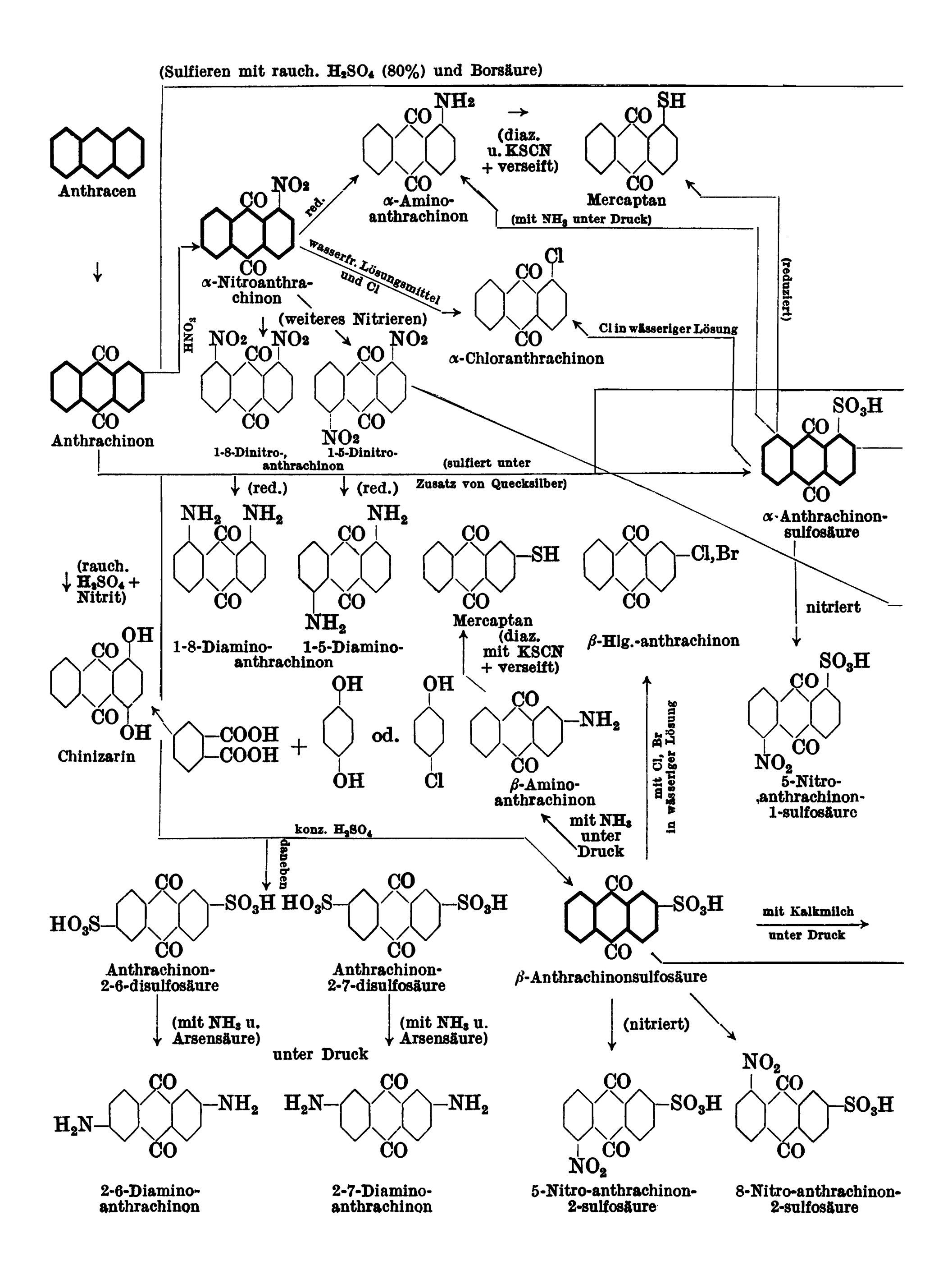
OH OH
CO –OH
CO
OH OH

wird durch Oxydation einer Lösung von Chinalizarin in Schwefelsäure

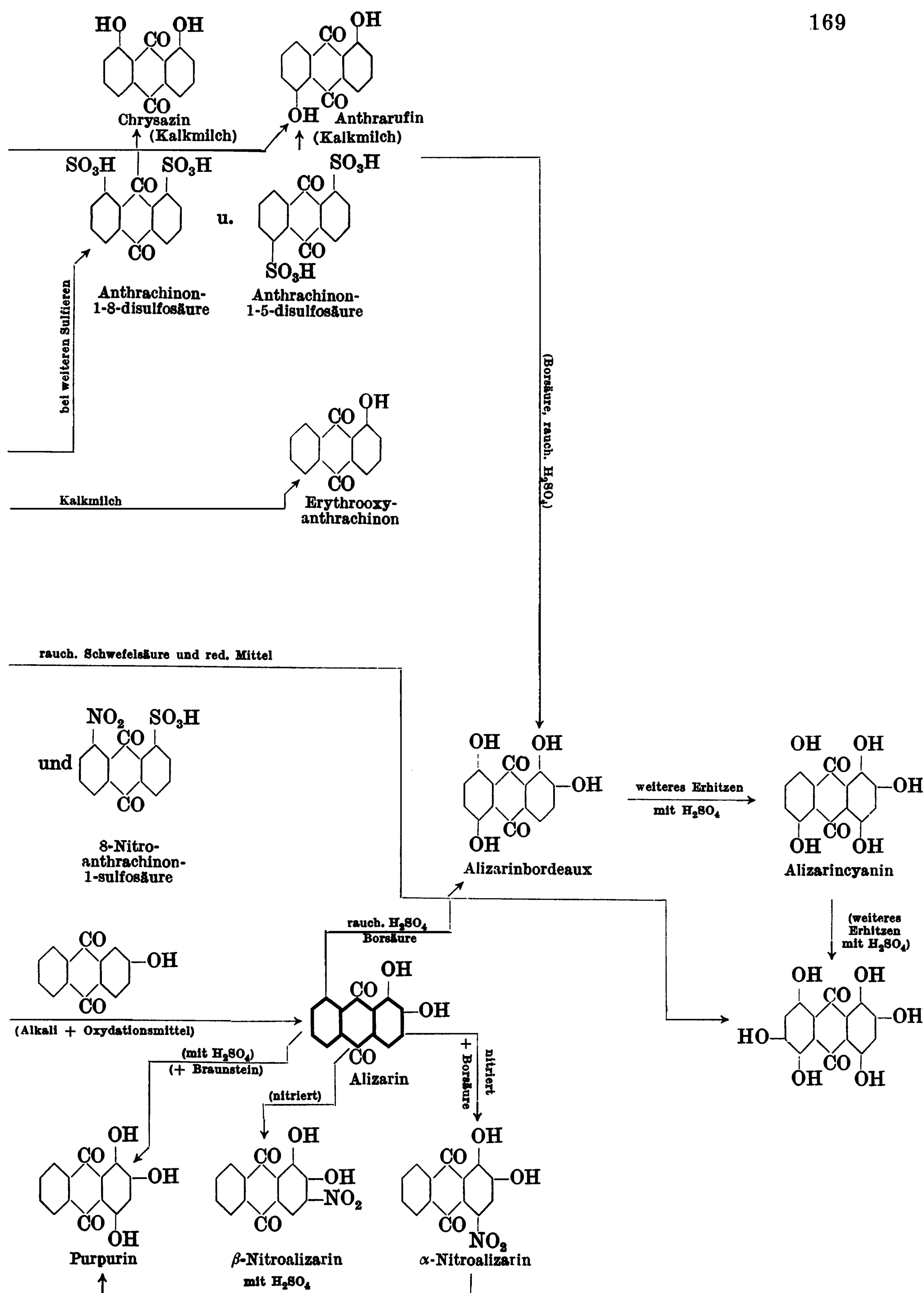
OH OH
CO –OH
CO
OH

mit Braunstein erhalten. Es war unter dem Namen Alizarincyanin R (By) im Handel und bildet auf Chrombeize ein rotstichiges Blau. Bei Oxydationen mit Braunstein beobachtet man die Bildung von Zwischenprodukten, welche neben der einen Chinongruppe des Anthrachinons eine weitere besitzen und daher Anthradichinone genannt werden z. B.:

O OH
CO –OH
CO
O OH



(Sulfieren mit rauch. H₂SO₄ (80%) und Borsäure)
Anthracen
Anthrachinon
α-Nitroanthrachinon
red.
α-Amino-anthrachinon
(diaz. u. KSCN + verseift)
Mercaptan
(mit NH₃ unter Druck)
wasserfr. Lösungsmittel und Cl
α-Chloranthrachinon
Cl in wässeriger Lösung
(reduziert)
HNO₃
(weiteres Nitrieren)
1-8-Dinitro-, 1-5-Dinitro-anthrachinon
(sulfiert unter Zusatz von Quecksilber)
α-Anthrachinon-sulfosäure
(red.)
1-8-Diamino- 1-5-Diamino-anthrachinon
Mercaptan
β-Hlg.-anthrachinon
nitriert
(rauch. H₂SO₄ + Nitrit)
Chinizarin
(diaz. mit KSCN + verseift)
od.
β-Amino-anthrachinon
mit Cl, Br in wässeriger Lösung
5-Nitro-anthrachinon-1-sulfosäure
konz. H₂SO₄
daneben
mit NH₃ unter Druck
Anthrachinon-2-6-disulfosäure
Anthrachinon-2-7-disulfosäure
β-Anthrachinonsulfosäure
mit Kalkmilch unter Druck
(mit NH₃ u. Arsensäure)
unter Druck
(nitriert)
2-6-Diamino-anthrachinon
2-7-Diamino-anthrachinon
5-Nitro-anthrachinon-2-sulfosäure
8-Nitro-anthrachinon-2-sulfosäure



HO
OH
CO
CO
Chrysazin
(Kalkmilch)
OH
CO
CO
OH
Anthrarufin
(Kalkmilch)
SO3H
SO3H
CO
CO
u.
SO3H
CO
CO
SO3H
Anthrachinon-
1-8-disulfosäure
Anthrachinon-
1-5-disulfosäure
bei weiteren Sulfieren
(Borsäure, rauch. H2SO4)
OH
CO
CO
Erythrooxy-
anthrachinon
Kalkmilch
rauch. Schwefelsäure und red. Mittel
NO2
SO3H
CO
CO
und
8-Nitro-
anthrachinon-
1-sulfosäure
OH
OH
CO
OH
CO
OH
Alizarinbordeaux
weiteres Erhitzen
mit H2SO4
OH
OH
CO
OH
CO
OH
OH
Alizarincyanin
(weiteres
Erhitzen
mit H2SO4)
OH
OH
CO
OH
HO
CO
OH
OH
rauch. H2SO4
Borsäure
CO
OH
CO
OH
(Alkali + Oxydationsmittel)
CO
OH
OH
CO
Alizarin
(mit H2SO4)
(+ Braunstein)
(nitriert)
+ Borsäure
nitriert
OH
CO
OH
CO
OH
Purpurin
OH
CO
OH
NO2
CO
β-Nitroalizarin
OH
CO
OH
CO
NO2
α-Nitroalizarin
mit H2SO4

Diese Dichinone setzen sich mit Ammoniak um, bilden auch mit Phenolen und Phenolcarbonsäuren leicht Kondensationsprodukte, welche sich wiederum mit Ammoniak umsetzen. Offenbar wird ein Teil der Hydroxylgruppen gegen den Ammoniakrest ausgetauscht. Die Produkte kommen unter den Namen Alizarincyanin RR; WRB; G; G extra; GS (By) in den Handel.

Hexaoxy-anthrachinone. Das 1-2-4-5-7-8-Hexaoxy-anthrachinon, Alizarincyanin R extra (By),

ist aus Alizarinbordeaux durch weitergehende Oxydation erhalten worden und liefert grünlichere Töne (Wollfarbstoff auf Chrombeize).

Ebenso entsteht auch das 1-2-4-5-6-8-Hexaoxy-anthrachinon,

welches in dem Alizarincyanin WRR enthalten ist (Wollfarbstoff auf Chrombeize). Ein gleiches Produkt erhält man nach der in der Einleitung besprochenen Umsetzung aus 1-5-Dinitroanthrachinon. Der nach dieser Reaktion gebildete Farbstoff ist im Anthracenblau WR (B) enthalten, **Anthracenblau** SWX ist die Disulfosäure. 1-2-3-5-6-7-Hexaoxy-anthrachinon:

oder Rufigallussäure, welche man durch Erhitzen von Gallussäure mit konzentrierter Schwefelsäure enthält und welche auch als Nebenprodukt bei der Darstellung von Anthragallol aus Gallussäure entsteht, ist als Farbstoff wertlos, wie auch das Okto-oxyanthrachinon.

Oxyanthrachinone, welche noch Stickstoff enthalten.

β-Nitro-alizarin.

Durch Einwirkung von Salpetersäure auf Alizarin in Nitrobenzol- oder in Eisessig-Aufschlemmungen entsteht im wesentlichen dieses Nitroprodukt. Es erzeugt auf Tonerdebeize Orange, dagegen auf Eisenbeize ein rotes Violett. Sein Handelsname ist Alizarinorange.

Durch Reduktion entsteht das β-Amino-alizarin [Alizarinmarron (B)].

Das α-Nitro-alizarin

erhält man durch Nitrieren des Methyl-, Diacetyl-, Benzoyl- oder Arsensäureäthers des Alizarins. Das aus ihm erzeugte α-Aminoderivat ist als Alizaringranat R (M) im Handel.

β-Nitro-flavopurpurin ist als Alizarinorange G (M) im Handel.

Alizarinblau (B) (M). Alizarinchinolin.

Der Kolorist Prud'homme, welcher im Jahre 1877 aus glycerinhaltigen Druckfarben, die Alizarin und Nitroalizarin enthielten, mittels Schwefelsäure die Farbstoffe wieder gewinnen wollte, beobachtete dabei die Bildung blauer Farbstoffe von Beizvermögen und von schwach basischen Eigenschaften.

Der Farbstoff färbte die gebeizte Faser in unreinen Tönen blau an; ein Vertreter der Badischen Anilin- und Sodafabrik berichtete diese Tatsache an sein Werk. H. Brunck[1]) löste dort das Rätsel und gelangte in kurzem zum reinen Alizarinblau, während C. Graebe[2]), welcher die wissenschaftliche Bearbeitung übernahm, die Zusammensetzung und die Konstitution des neuen Farbstoffes ermittelte.

Danach gibt das Glycerin seine drei Kohlenstoffatome zur Bildung eines Pyridinringes mit dem Stickstoff der Nitro- bzw. Aminogruppe her, wie obige Formel zeigt; das Alizarinblau ist demnach ein Dioxyanthrachinonchinolin.

Diese Reaktion ist der Vorläufer zur Skraupschen[3]) Chinolinsynthese und zur Benzanthronsynthese gewesen. Heute stellt man das Alizarinblau aus β-Nitroalizarin oder β-Aminoalizarin durch Erhitzen mit Glycerin und Schwefelsäure dar.

Einer allgemeineren Verwendung des Alizarinblaues stand noch seine ungemeine Schwerlöslichkeit im Wege, der Brunck durch die

[1]) Brunck: Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 11, S. 522. 1878; C. Glaser: Nachruf auf Brunck. Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 46, S. 367. 1913.

[2]) Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 11, S. 1646. 1878; Bd. 12, S. 1416. 1879; Liebigs Ann. d. Chem. Bd. 201, S. 333. 1880.

[3]) Monatshefte f. Chemie Bd. 2, S. 139. 1881.

Überführung in die lösliche Bisulfitverbindung abhalf, das als Alizarinblau S und SW (B) im Handel ist:

HO, SO_3Na — C — OH, OH, N — C — HO, SO_3Na

Alizarinblau X A (B) ist das lösliche Natronsalz. Das entsprechende Derivat aus β-Nitro-flavopurpurin heißt Alizarinschwarz P (M), dessen Bisulfitverbindung Alizarinschwarz S (M).

Die Vorgänge bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Alizarinblau (R. Bohn) sind zum Teil der Anstoß zum Ausbau der Chemie der Poly-oxyanthrachinone durch die Bohn-Schmidtschen Reaktionen gewesen. Man zählt drei wertvolle aus dem Alizarinblau erhaltene Farbstoffe, die in folgender Weise entstehen[1]):

Alizarinblau (OH, CO, OH, CO, N) — H_2SO_4, wenig SO_3 und niedere Temp. → Alizarinblau-Schwefelsäure (Schwefelsäureester, der leicht in Alizarinblau zerfällt)

Alizarinblau — H_2SO_4, wenig SO_3 und höhere Temp. → Alizarinblausulfosäure (OH, CO, OH, CO, N; SO_3H)

Alizarinblau — SO_3 im Überschuß → Zwischenprodukt (Sulfosäureester, der nicht mehr in Alizarinblau zerfällt)

Zwischenprodukt — H_2SO_4 (66° Bé) schwach erwärmt → Alizarinblaugrün (OH, CO, OH, CO, N; OH, SO_3H)

Alizarinblaugrün — Monohydrat 120—130° → Alizaringrün (OH, CO, OH, CO, N; SO_3H, OH) (isomer mit Alizarinblaugrün)

Alizaringrün — H_2SO_4 (66° Bé) 200° → Alizarinindigblau (OH, CO, OH, CO, N; OH, OH, OH)

Alizaringrün — Oleum → Alizaringrünsulfosäure (OH, CO, OH, CO, N; SO_3H, SO_3H, OH)

1) Julius, P. u. M. Kunz: Nachruf auf R. Bohn a. a. O. S. 17.

Anhang.

Das Naphthazarin (Roussin 1861) ist in seiner Konstitution von Liebermann als das Alizarin des Naphthalins erkannt worden. Es entsteht aus 1-5-Dinitronaphthalin, welches man beim Nitrieren von Naphthalin neben 60% 1-8-Dinitronaphthalin erhält, durch Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure und Schwefel (R. Bohn und O. Bally). Dabei wandelt sich das 1-5-Dinitronaphthalin wie folgt um:

NO_2 / NO_2 → OH NO_2 / NO → O NH_2 —OH / O → O OH —OH / O

8-4-Nitro-nitrosonaphthol — Naphthazarin

Beim Erhitzen mit Schwefelsäure geringerer Stärke und gewisser reduzierend wirkender Zusätze erhält man auch aus 1-8-Dinitronaphthalin ebenfalls Naphthazarin, über das 5-4-Nitro-nitroso-naphthol:

OH / NO NO_2

Es ist das Verdienst von R. Bohn, den Wert der mit Chrombeize auf Wolle erzielten Schwarzfärbungen erkannt zu haben; erst die chromierbaren schwarzen Azofarbstoffe haben dem Naphthazarin Abbruch getan. Letzteres kommt als Alizarinschwarz WX extra und Brillantalizarinschwarz (B) in den Handel, für den Baumwolldruck als wasserlösliche Bisulfitverbindung unter dem Namen Alizarinschwarz S (B).

Gallacetophenon [Alizaringelb C (B)] ist ein 1-2-3-Trioxy-4-acetophenon $CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_2(OH)_3$, erhalten aus Pyrogallol durch Behandeln mit Essigsäure in Gegenwart von Chlorzink. Es gibt auf Tonerdebeize ein allerdings nicht lichtechtes, sonst aber beständiges Gelb.

Ein Trioxybenzophenon ist das Alizaringelb A (B) durch Einwirkung von Benzotrichlorid auf Pyrogallol mittels Chlorzink gewonnen. Beide Farbstoffe sind von den Beizengelb- wie Küpenfarbstoffen verdrängt worden.

b) Saure Wollfarbstoffe.

Oxyanthrachinonsulfosäuren.

Die aus dem Anthrachinon erhältlichen sauren Wollfarbstoffe besitzen Sulfogruppen. Führt man in die Oxyanthrachinone Sulfogruppen ein, so wird der Farbton ein wenig nach blau und grün verschoben und man erhält auf vorgebeizter Faser ähnliche Färbungen wie mit dem nicht sulfurierten Farbstoff, in anderen Fällen erhält man jedoch

auf ungebeizter Wolle Färbungen, welche beim Nachchromieren einen völligen Farbenumschlag zeigen (z. B. Anthracenblau: von rot nach blau).

Als einfachste Vertreter wären zu erwähnen die Natronsalze der 3-Sulfosäure des Alizarins, Flavopurpurins und Isopurpurins, welche als Alizarin S (By), Alizarinrot IWS (M), als Alizarin SS (aus Flavopurpurin) und Alizarin SSS (aus Isopurpurin) im Handel sind.

Ferner wäre das erwähnte Anthracenblau SWX (B), Säurealizarinblau BB (M) zu besprechen, welches aus Anthrachryson durch Sulfieren, Nitrieren, Reduzieren und Ersatz der entstandenen Diaminogruppen durch die Hydroxylgruppe vermittels Kochen mit Alkalien oder durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure und Schwefel auf Dinitroanthrachinon erhalten worden ist. Dem Farbstoff kommt die Konstitution:

OH OH
NaO_3S— CO —OH
HO— CO —SO_3Na
OH OH

zu.

Endlich gehören an diese Stelle die Sulfosäuren der Oxyanthrachinonchinoline, welche schon erwähnt wurden.

Anthrachinonsulfosäuren mit Aminogruppen.

Verschieden von dieser Klasse sind die sauren Wollfarbstoffe, welche Aminogruppen bzw. substituierte Aminogruppen enthalten, wobei noch Oxygruppen vorhanden sind oder gänzlich fehlen. Sie geben hervorragend klare, lichtechte und reine Färbungen, und zwar vorwiegend in den Farbtönen blau bis grün je nach der Anzahl eingetretener Aminogruppen.

Farbe und Konstitution. Von Bedeutung für die Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution dieser Farbstoffe ist natürlich der Ort des Eintritts der Aminoreste als auch die Art der Substituenten.

Die starke Farbvertiefung, welche überhaupt durch die Aminogruppe erzielt wird, darf nicht wundernehmen, wenn man sich daran erinnert, daß

CO CO —NH_2
und
CO CO

Anthrachinon gelb und β-Aminoanthrachinon orangegelb

sind.

Wie bei den Oxyanthrachinonen, so genügt auch hier nicht eine Aminogruppe, um zu technisch brauchbaren Farbstoffen zu kommen. Während aber bei den Oxyanthrachinonen nur dann wertvolle Farbstoffe entstanden, wenn zwei Hydroxylgruppen in Stellung 1-2 sich befanden, ist diese Einschränkung hier gefallen. Es hat dies darin seine Ursache, daß diese Farbstoffe keine Beizenfarbstoffe etwa wie Alizarin sind, sondern sauer aufgefärbt werden.

Brauchbar sind fast ausschließlich nur Abkömmlinge mit Substituenten in α-Stellungen (1-4), (1-5), (1-8), (1-4-5-8), und zwar geben etwa

1-4-Derivate		blaue bis grüne,
1-5-	,,	violette,
1-8-	,,	rote,
1-4-5-8-	,,	blaue bis grüne Farbstoffe.

Die Einführung von Alkylgruppen in die Aminreste vertieft die Farbe, die Einfügung von Arylgruppen wirkt wiederum bedeutend stärker. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Hydroxylgruppen sind die Farbstoffe häufig alkaliunecht, wenn sie nicht mit Beizen in Lacke übergeführt werden. Aber auch bei Abwesenheit solcher ist Nachchromieren möglich, wobei die Färbungen im Ton verharren, jedoch echter werden. Die Sulfogruppen sind meist entweder in die β-Stellung oder auch in den Arylresten eingefügt, in letzterem Falle lassen sie sich durch Behandlung des Farbstoffes mit Zinnchlorür mit dem Amin abspalten.

Die Methoden zur Darstellung dieser Farbstoffe sind Nitrierung der in β-Stellung sulfurierten Anthrachinone und Reduktion der Nitrogruppen zu Aminogruppen. Andere wertvolle Darstellungsweisen machen sich die Reaktionsfähigkeit α-ständiger Halogen-, Nitro-, Sulfo- und auch Oxygruppen zunutze, welche gegen Ammoniak und Aminreste austauschbar sind. (Austausch der Hydroxylgruppe gegen die Aminogruppe unter Zusatz von Borsäure.) Vorhandene β-Substituenten werden bei dieser Gelegenheit nicht oder nur unter Druck ausgetauscht, so daß man beispielsweise β-ständige Sulfogruppen im Molekül leicht festhalten kann.

Ferner geht der Ersatz von Oxygruppen beim Chinizarin glatter vor sich, wenn man von seinem Reduktionsprodukt ausgeht, wobei man ein Reduktionsprodukt der neuen Verbindung erhält, welches schon an der Luft in den Farbstoff übergeht.

Einzelne Farbstoffe. Der zuerst dargestellte Farbstoff dieser Gruppe ist das Alizarinsaphirol B (By), welches Diamino-dioxy-anthrachinonsulfosäure ist.

Man geht vom Anthrarufin aus (1-5-Dioxy-anthrachinon):

OH, CO, CO, OH → (sulfiert) → OH, CO, SO_3H, HO_3S, CO, OH → (nitriert)

NO_2, OH, CO, SO_3H, HO_3S, CO, OH, NO_2 → (reduziert) → NH_2, OH, CO, SO_3H, HO_3S, CO, OH, NH_2

Die Disulfosäure ist im Gebrauch als unecht erkannt worden, während durch Abspaltung einer Sulfogruppe ein echter, wertvoller Farbstoff entsteht.

Die Farbwerke Höchst stellen einen ähnlichen Farbstoff unter dem Namen Alizarindirektblau EB (M) dar, ausgehend von einem Gemenge von 1-5- und 1-8-Dimethoxy-anthrachinon (erhalten aus Dinitroanthrachinon durch Behandlung mit methylalkoholischem Kali) vermittels Dinitrierung, Reduktion, Äthylierung an der NH_2-Gruppe und Sulfierung unter Verseifung der Methoxygruppen. Alizarinemeraldol (By) entsteht bei der Reduktion der Dinitroanthrarufindisulfosäure mit Schwefelnatrium. Vermutlich ist es ähnlich wie das Säurealizaringrün konstituiert und enthält noch Sulfhydrylgruppen, es färbt blaugrün an. Alizarinirisol (By) [Alizarindirectviolett R (M)] entsteht aus Chinizarin durch Austausch einer Oxygruppe gegen p-Toluidin und Sulfieren in der Seitenkette,

OH
CO
CO
$NH{-}C_6H_3\langle^{CH_3}_{SO_3H}$

es gibt violettblaue Färbungen.

Alizarinreinblau B (By) ist ein aus 1-Amino-2-4-dibromanthrachinon durch Einwirkung von p-Toluidin und folgender Sulfierung entstandener blauer alkaliechter Farbstoff der Konstitution:

NH_2
CO
—Br
CO
$NH{-}C_7H_6(SO_3H)$

In ähnlicher Weise lassen sich eine große Anzahl derartiger Farbstoffe herstellen, so z. B. Anthrachinonblau SR (B), Anthrachinonviolett (B), Alizarincyaningrün E (By) und Alizarindirectgrün G (M), Alizarinastrol B (By).

Durch Kondensation acetylierter Produkte, wie des 1-Methylacetylamino-4-bromanthrachinon werden die Anthrapyridone erhalten.

$H_3C{-}CO$
$N{-}CH_3$
CO
CO
Br
→
CO
$N{-}CH_3$
CO
Br

Methyl-4-brom-
anthrapyridon.

Aus diesem Pyridon läßt sich durch Austausch des Bromatoms gegen p-Toluidin und nachträgliche Sulfierung das rot färbende Alizarinrubinol (By) von außerordentlicher Lichtechtheit und Egalisierungsvermögen gewinnen.

Endlich kann man noch 1-2-Oxy-amino-anthrachinone, welche einen Phenylrest in der Aminogruppe enthalten, zu Oxazinen kondensieren:

Solche Produkte sollen violett färbende Säurefarbstoffe beim Sulfieren ergeben.

Auch Phenoxy-amino-anthrachinon-sulfosäuren von violetter bis blauer Farbe sind dargestellt worden. Endlich gehören zu dieser Klasse wertvolle blaue Wollfarbstoffe[1]), welche durch Sulfieren von Kondensationsprodukten (aus β-Arylamino-anthrachinonen mit primären aromatischen Aminen) der Formel:

entstehen.

c) Küpenfarbstoffe der Anthrachinonreihe.

Begriffsbestimmung. Unter Küpenfarbstoffen versteht man, wie schon in der Einleitung berührt, solche Farbstoffe, welche unlösliche stark farbige Verbindungen sind, aber durch Reduktionsmittel in ein alkalilösliches Reduktionsprodukt übergeführt werden können, welches zu der Faser Verwandtschaft besitzt und durch den Sauerstoff der Luft in den unlöslichen, auf der Faser haftenden Farbstoff zurückverwandelt wird.

Die Unlöslichkeit — besonders in Wasser und Alkalien — bedingt die große Waschechtheit der Küpenfarbstoffe. Die Überführbarkeit in alkalilösliche Verbindungen kommt nun allen Derivaten des Anthrachinons zu, wobei der Übergang von CO-Gruppen in C(OH)-Gruppen zu beobachten ist, also Abkömmlinge des Anthrahydrochinons entstehen:

Daß unter Umständen die Reduktionsprodukte des Farbstoffs eine tiefere Farbe als dieser selbst haben können, wird beim Flavanthren besprochen werden. Ferner sind auch Verbindungen bekannt, bei welchen die Reduktion anderweitig erklärt werden muß, weil dort die Diketonkonstitution des Anthrachinons nicht mehr erhalten ist. Immerhin muß dann die Bildung anderer Reduktionsprodukte möglich sein.

[1]) D. R. P. 329246, 329247, 332013 (B).

Die Verwandtschaft zur Baumwollfaser für das Reduktionsprodukt bzw. den Farbstoff ist wohl durch ähnliche Gründe bedingt, wie die der Benzidinfarbstoffe, also vorwiegend physikalischer Natur. Ein Zusammenhang der Abhängigkeit der Verwandtschaft zur Faser mit der chemischen Konstitution hat sich bis jetzt gesetzmäßig nicht ergründen lassen.

Wie verwickelt die Vorgänge beim Verküpen sind, geht aus einer Untersuchung von R. Scholl[1]) hervor, wonach die Küpe von Pyranthron (s. d.) in der Kälte eine kolloidale Absorptionsverbindung von nicht reduziertem Farbstoff und reduzierter Alkaliverbindung darstellt.

Die Überführung der Küpenfarbstoffe in ihre Reduktionsprodukte wird fast ausnahmslos mit Hydrosulfit bewirkt. Die Einhaltung gewisser für die einzelnen Farbstoffe ermittelter Bedingungen ist unerläßlich, weil die Reduktion sonst zu weit gehen und zu Farbstoffverlusten führen kann.

Verwendung und Echtheit. Die Verwendung der Anthrachinonküpenfarbstoffe beschränkt sich fast ausschließlich auf Baumwolle, weil die Farbstoffe meist in stark alkalischer Küpe gefärbt werden müssen und ferner in Form der Reduktionsprodukte meist geringe Verwandtschaft zur Wollfaser besitzen. Auch ihre Verwendung als Lackfarbstoffe ist möglich (Malerei, Buch- und Steindruck usf.).

Die Echtheit vieler Anthrachinonküpenfarbstoffe ist in bezug auf Licht- und Waschechtheit verblüffend. Beispielsweise übertrifft Indanthrenblau den Indigo an Echtheit, nur seine Chlorechtheit ist mäßig, ein Übelstand, welchem durch Halogenierung abgeholfen werden kann. Hierzu kommt, daß die Küpenfärberei selbst mit einfachen Einrichtungen durchführbar ist, so daß die ausgedehnte Bearbeitung des Gebietes in der neuesten Zeit gerechtfertigt erscheint.

Die Anthrachinonküpenfarbstoffe gliedern sich in eine Anzahl Klassen, die man zweckmäßig ohne Rücksicht auf die Geschichte ihrer Erfindung der Besprechung zugrunde legt.

Acylamino-anthrachinone.

Vor wenigen Jahren hat man in den Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Leverkusen die Beobachtung gemacht, daß die einfachen Acylderivate der Amino-anthrachinone wertvolle Küpenfarbstoffe sind.

Die Darstellung der Farbstoffe geschieht durch Behandlung der Amine mit Säurechloriden in Pyridin- oder Nitrobenzollösung. Sie entstehen auch durch Umsetzung von Halogen-anthrachinonen mit z. B. Benzamid bei Gegenwart von Kupfersalzen. Als wichtigste Komponente hat sich die Benzoylgruppe erwiesen. Bei der Verwendung von zweibasischen Säuren ist die Aufnahme von zwei Amino-anthrachinonresten möglich.

Für die Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution gelten die gleichen Gesetze wie bei den sauren Wollfarbstoffen. Der stufenweise

---

[1]) Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 44, S. 1448. 1911; vgl. auch Bd. 44, S. 1312. 1911.

Eintritt der Benzoylgruppen in die Aminogruppen wie auch die Anzahl der Aminogruppen und die Vergrößerung des Moleküls wirkt farbvertiefend. Die Einführung von Oxygruppen bewirkt Verschiebung des Farbtones über Rot hinaus.

Von solchen Farbstoffen seien genannt:

Aus α-Amino-anthrachinon und Benzoylchlorid das Leukolgelb G (By) [Algolgelb GW (By)]:

$NH \cdot CO \cdot C_6H_5$

CO

CO

Aus 1-4-Diamino-anthrachinon ein Dibenzoylderivat unter dem Namen Indanthrenrot 5 GK(B, By, M).

Algolrosa R (By) ist 4-Benzoylamino-1-oxyanthrachinon (alkaliunecht), die Methylierung der Oxygruppe in diesem Farbstoff ergibt Algolscharlach G (By).

Aus Bernsteinsäure und α-Amino-anthrachinon erhält man das Algolgelb 3 G (By) (Succinyl-α-α'-Diaminoanthrachinon):

$NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH$

CO CO

CO CO

Andere zweibasische Säuren, welche Verwendung fanden, sind Adipinsäure, Maleinsäure, Phthalsäure, Zimtsäure u. a. m. Mit Phosgen werden Harnstoffderivate erhalten, so das Helindongelb 3 GN (M):

CO NH—CO—NH CO

CO CO

Anhangsweise sei hier die Darstellung des 1-Amino-anthrachinon-2-aldehyds aus 1-Amino-2-methyl-anthrachinon durch Kochen mit aromatischen Nitroverbindungen bei Gegenwart von Alkali (Bildung des Azomethins) und Spaltung durch Säuren erwähnt. Mit Hydrazin bildet der Aldehyd einen wertvollen Küpenfarbstoff der Konstitution:

NH_2 NH_2

CO —CH=NH—NH=CH— CO

CO CO

Endlich kann man aus 1-Nitro-2-methylanthrachinon mit rauchender Schwefelsäure Anthrachinon-1-2-isoxazol erhalten:

N—O

CO —CH

CO

woraus sich ebenfalls der 1-Amino-anthrachinon-2-aldehyd gewinnen läßt.

Gruppe der Anthrachinonimine (Anthrimide).

Zu dieser Klasse gehören solche Anthrachinonabkömmlinge, welche aus mindestens zwei durch eine Iminogruppe verbundenen Anthrachinonkernen bestehen.

Durch Wiederholung der Verkettung kommt man zu Tri- und Tetraanthrimiden. Die Darstellung ist möglich aus Halogen-anthrachinonen und Amino-anthrachinonen unter Zusatz von Kupfer oder Kupfersalzen bei Gegenwart von Natriumacetat, Kaliumcarbonat u. a.:

NH_2 CO CO + Cl– CO CO = CO –NH CO CO CO + HCl

Auch kann die Beweglichkeit der Nitrogruppe wie die der Sulfogruppe ausgenutzt werden, und es können daher solche Abkömmlinge an Stelle der Halogen-anthrachinone treten. Ebenso können statt Aminoderivaten auch solche mit Substituenten Verwendung finden. Die Farbtöne liegen bei diesen Farbstoffen zwischen orangerot und bordeaux.

Algolorange R (By) ist ein Dianthrimid aus α-Chloranthrachinon und β-Amino-anthrachinon.

Anthrarot R, früher Indanthrenrot R (B), ist ein Trianthrimid, welches aus 1 Mol. Diamino-anthrachinon und 2 Mol. Chloranthrachinon oder aus 1 Mol. Dichlor-anthrachinon mit 2 Mol. Amino-anthrachinon entsteht:

Cl– CO CO –Cl + 2 NH_2 CO CO →

CO –NH CO CO NH CO CO

Anthrarot R.

Algolrot B (By) ist ein Farbstoff aus 4-Brom-N-methyl-anthrapyridon und β-Amino-anthrachinon (der erste rote Küpenfarbstoff, welcher in den Handel kam):

CO HC N–CH_3 C CO NH– CO CO

Ebenso lassen sich auch Carbazolderivate erhalten, z. B.:

Indanthrengelb R K.

isomer mit

Von letzterem ist das *N*-Äthylderivat das Hydrongelb NF (C).

Benzanthrongruppe.

Diese Farbstoffe verdanken ihre Auffindung einer Beobachtung von O. Bally[1]), daß nämlich bei der Behandlung von β-Amino-anthrachinon mit Glycerin in Gegenwart wasserentziehender Mittel nicht das von Graebe beschriebene Anthrachinon-chinolin:

entsteht, sondern bei Abwesenheit von Oxydationsmitteln der bei der Reaktion freiwerdende Wasserstoff:

$$C_{14}H_9O_2N + C_3H_8O_3 \quad = \quad C_{17}H_9O_2N + 3\,H_2O + 2\,H$$

zum Teil eine Reduktion des Anthrachinonchinolins im Sinne von:

bewirkt. Mit Glycerin tritt nun eine weitere Kondensation zu einer Verbindung:

ein, so daß sich der Reaktionsverlauf durch die Gleichung:

$$C_{14}H_9O_2N + 2\,C_3H_8O_3 \quad = \quad C_{20}H_{11}ON + 7\,H_2O$$

ausdrücken läßt.

Es hat sich weiter gezeigt, daß auch Anthranol (Anthron) mit Glycerin und Schwefelsäure eine solche Umsetzung eingeht gemäß der Gleichung:

$$C_{14}H_{10}O + C_3H_8O_3 \quad = \quad C_{17}H_{10}O + 3\,H_2O + 2\,H$$

[1]) Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 38, S. 194. 1905; Bd. 44, S. 1660. 1911.

und daß dabei die Enolform[1]), wie folgt, reagiert:

CH / C(OH) Anthranol $\xrightarrow[H_2SO_4]{\text{Glycerin}}$ HO—CH—CH=CH_2 / C(OH) aldolartiges Kondensationsprodukt $\xrightarrow{-H_2O}$ HC—CH=CH_2 / CO $\xrightarrow{-2H}$

CO Benzanthron oder CO

wobei die einfachste Verbindung dieser Klasse entsteht: „das Benzanthron". Auch mit Anthrahydrochinon, wie auch mit Anthrachinon, selbst gelingt die Reaktion. Nach diesem Verfahren[2]) sind Alkyl-, Halogen-, Oxy-Benzanthrone und Benzanthronsulfosäuren darstellbar.

Der Reaktionsverlauf ist aber auch andererseits sichergestellt durch die Untersuchung der Reduktionsprodukte des Benzanthrons, welche mit seiner Konstitutionsauffassung in Einklang stehen[3]). Bewiesen ist die Konstitution des Benzanthrons durch eine Synthese von Scholl[4]) aus Phenyl-α-naphthylketon beim Verbacken mit Aluminiumchlorid:

CO → CO

Nach dieser synthetischen Methode läßt sich eine ganze Anzahl von Benzanthronabkömmlingen gewinnen. Die Konstitution der Benzanthronverbindungen ist ermittelbar durch Abbau zu den entsprechenden Anthrachinoncarbonsäuren, z. B.:

CO → COOH / CO / CO

[1]) Über eine andere Auffassung des Reaktionsverlaufes, bei welcher das zunächst entstehende Acrolein β-Anthronyl-propionaldehyd bildet, der sich zu Dihydrobenzanthron bzw. Benzanthron kondensiert, vgl. H. Meerwein: Journ. f. prakt. Chem. (2) Bd. 97, S. 234. 1918.

[2]) Bally, O. u. R. Scholl: Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 44, S. 1660. 1911.

[3]) Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 44, S. 1660. 1911. Dort auch Vorschläge zur Nomenklatur.

[4]) Liebigs Ann. d. Chem. Bd. 394, S. 143. 1912; Bd. 398, S. 82. 1913; Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 55, S. 109, 118. 1922; Monatshefte f. Chemie Bd. 33, S. 522. 1912; Monatshefte f. Chemie Bd. 34, S. 1493. 1913. Über eine neue Benzanthronsynthese vgl. A. Schaarschmidt u. Mitarbeiter: Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 50, S. 294. 1917; Bd. 51, S. 1074 und 1082. 1918.

Die Benzanthrone sind gelbe Verbindungen, welchen noch keine Farbstoffnatur zukommt. Beim Schmelzen mit Kali gehen sie aber in Abkömmlinge des Perylens:

über, welche als violett bis blau färbende Küpenfarbstoffe von großer Echtheit geschätzt sind, z. B. Violanthron aus Benzanthron:

CO CO

\+ →

CO CO

Bewiesen ist diese Konstitution durch die von Scholl und Seer[1]) bewirkte Synthese aus 4-4'-Dibenzoyl-1-1'-dinaphthyl (erhalten aus 1-1'-Dinaphthyl mit Benzoylchlorid und $AlCl_3$):

CO CO

$+ 2\,C_6H_5CO \cdot Cl$ → →

CO CO

Damit ist die Konstitution des Violanthrons als Abkömmling des Perylens[2]) wahrscheinlich gemacht. Es kommt als Indanthrendunkel-

[1]) Liebigs Ann. d. Chem. Bd. 394, S. 129, 171. 1912; Monatshefte f. Chemie Bd. 33, S. 3. 1912.

[2]) Vgl. Friedländer: Fortschritte der Teerfarbenfabrikation Bd. 12, S. 392.

blau BO (B) in den Handel. Durch Behandlung des Oxydationsprodukts von Violanthron (Dioxybenzanthron?) mit methylierenden Mitteln entstehen grüne Farbstoffe[1]), welche auch synthetisch erhalten werden können (Caledone Yade-Grün).

Unterwirft man Benzanthronchinoline der Kalischmelze, so erhält man wohl ähnlich gebaute Verbindungen, welche sich durch das Vorhandensein von zwei Pyridinringen von dem Violanthron unterscheiden [Indanthrendunkelblau BT (B), früher Cyananthron, nicht mehr im Handel].

Bei der Einwirkung von Chlor oder Brom auf Benzanthron entstehen halogenierte Benzanthrone, die in der Kalischmelze unter Abspaltung von Halogenwasserstoff einen halogenfreien, aber mit Violanthron isomeren Farbstoff, das Isoviolanthron, der wesentlich rotstichiger anfärbt, liefern. Die Halogenbenzanthrone enthalten nun das Halogen in dem dem Anthrachinonkern angegliederten Benzolring:

Hlg. CO → COOH OC CO

denn sie liefern bei der Oxydation Anthrachinon-1-carbonsäure. Es bleibt daher folgende Formel für den Farbstoff in Erwägung zu ziehen [Bally[2])]:

OC Hlg. + Hlg. CO → OC CO

Violanthron wäre dann symmetrisch, Isoviolanthron unsymmetrisch gebaut. Isoviolanthron war als Indanthrenviolett R (B) im Handel. Farbstoffe von Perylenstruktur erhält man ferner, wenn man Periabkömmlinge des Naphthalins, z. B. Naphthalimid:

[1]) E. P. 181 304, 183 351 u. A. G. Perkin u. G. D. Spencer: Journ. of the chem. soc. (London) Bd. 121, S. 474. 1922.

[2]) Vgl. auch R. Scholl u. Chr. Seer: Liebigs Ann. d. Chem. Bd. 394, S. 126, 171. 1912.

NH
CO CO

der Kalischmelze unterwirft; solche Farbstoffe scheinen im Handel zu sein. Aus Aceanthrenchinon [M. Kardos[1])]:

CO—CO

welches aus Anthracen und Oxalylchlorid erhalten wird, entsteht ebenfalls ein Farbstoff von Perylenstruktur, ebenso das allerdings nicht bäuchechte Aceanthrengrün aus 1-9-Anthracen-dicarbonsäureimid:

NH
CO CO

Indanthren- und Flavanthrengruppe.

Das Indanthren (R. Bohn[2]), 1901) entsteht durch Erhitzen von β-Amino-anthrachinon mit Kali auf 200—250° unter Zusatz von Kaliumnitrat. Es treten dann, wie Scholl[3]) in Gemeinschaft mit dem Entdecker fand, zwei Moleküle zusammen zu einem *N*-Dihydro-1-2-1′-2′-anthrachinonazin:

CO
—NH_2
CO
+ →
CO
H_2N—
CO

CO
CO
NH
CO
HN
CO

Diese Konstitution ist sichergestellt durch die Bildung des Indanthrens aus 1-Amino-2-bromanthrachinon:

---

[1]) Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 46, S. 2086. 1913.

[2]) Die Absicht des Erfinders war ursprünglich auf die Darstellung eines Anthracenindigos gerichtet.

[3]) Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 36, S. 3410, 3421, 3710. 1903; Bd. 40, S. 320, 326, 390, 395, 924, 933. 1907; Bd. 44, S. 1727. 1911; Monatshefte f. Chemie Bd. 32, S. 1035, 1043. 1910.

beim Erhitzen mit Kupfersalzen und Natriumacetat. Auch die Bildung[1]) aus α-Amino-anthrachinon mittels Metallsalzen kann als Beweis herangezogen werden, ebenso eine solche aus 1-2-Dioxy-anthrachinon und 1-2-Diamino-anthrachinon:

Endlich können Indanthrene aus Anthrimiden durch Nitrieren, Reduktion und Abspaltung von Ammoniak dargestellt werden, z. B.:

Auch der Abbau des Indanthrens ist durchgeführt und hat zu einem Dioxy-anthrachinoxalin-chinon geführt, das andererseits aus 1-2-Diamino-anthrachinon und Oxalsäure erhalten werden konnte:

$$\xrightarrow{CrO_3} \qquad \leftarrow \qquad NH_2 + HOOC{-}COOH$$

In der Indanthrenschmelze befindet sich ein zweiter wenig wertvoller braun küpender blauer Farbstoff, dessen Konstitution nicht bekannt geworden ist.

Das Indanthren ist eine ungemein beständige Verbindung, welche an der Luft bis auf 470°, mit geschmolzenem Kali bis auf 300° erhitzt werden kann, ohne zersetzt zu werden.

---

[1]) Über eine Synthese aus 1-2-Diamino-anthrachinon vgl. Terres: Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 46, S. 1636. 1913.

Durch Oxydation geht es in das 1-2-1'-2'-Anthrachinonazin über:

CO / CO, N = N, CO / CO

welches grüngelb gefärbt ist (Farbaufhellung) und das Bestreben zeigt, sich in den blauen Farbstoff zurückzuverwandeln.

Durch Reduktion in alkalischer Lösung erhält man zuerst eine Hydroverbindung, welche der Formel:

CO / CO, NH, HN, C(OH) / C(OH)

entspricht und eine blaue Küpe darstellt. Die Reduktionsprodukte sind von Scholl[1]) und seinen Mitarbeitern genau untersucht und bis auf die Stammverbindung:

CH / CH, N, N, CH / CH

zurückverfolgt worden. Im ganzen sind 11 Reduktionsprodukte feststellbar gewesen[2]).

Das Indanthren[3]) kommt als Indanthrenblau RS (B) in den Handel, die Monosulfosäure, erhalten durch Sulfieren des Indanthrens bei Gegenwart von Borsäure, als Indanthrenblau WB (B).

Die Echtheitseigenschaften des Indanthrens sind — übrigens in Abhängigkeit von seiner Reinheit — ausgezeichnete. Nur die Widerstandsfähigkeit gegen Chlor ist nicht groß, weil sich unter seiner Ein-

[1]) Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 44, S. 1727. 1911.

[2]) Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 40, S. 936. 1907.

[3]) Der Name Indanthrenfarbstoffe wird neuerdings von (B), (M), (By) als Sammelname für besonders wasch- und lichtechte Küpenfarbstoffe verwandt, während die Namen Anthra-(B), Helindon-(M) und Algol (By) vorbehalten sind.

wirkung ein grünes, allerdings leicht zu Indanthren reduzierbares Azhydrin bildet:

Halogenderivate besitzen vor dem Indanthren den Vorzug größerer Chlorechtheit, solche sind Indanthrenblau GC (Dibrom-indanthren) GCD (Monochlor-indanthren) BC (Trichlor-indanthren) u. a. (B).

Das Indanthren findet für die Baumwollfärberei und -druckerei Verwendung. Lichtwirkung und Luftoxydation in ihrer Vereinigung verleihen diesem Farbstoff, sobald er auf der Pflanzenfaser haftet, eine außerordentliche Beständigkeit, weil die oxydierende Wirkung auf das Küpenprodukt der reduktionfördernden Wirkung auf das mit der Faser verbundene Oxydationsprodukt sich im Indanthren die Wage hält.

Die auffallende Tatsache, daß das Oxydationsprodukt des Indanthrens, das Anthrachinonazin, von grüngelber Farbe ist, erklärt sich so, daß bei der Reduktion des Azins aus den Azingruppen zwei stark auxochrome Iminogruppen entstehen. Diese Beobachtung hat Scholl[1]) in dem Gesetz zusammengefaßt:

„Wenn Chromogene, welche mehr als einen Chromophor enthalten, in der Weise reduziert oder verändert werden, daß ein Teil der Chromophore erhalten bleibt, während der andere in auxochrome Gruppen verwandelt wird, so kann damit eine Vertiefung der Farbe verbunden sein."

Andererseits könnte auch das Azin als Gelb zweiter Ordnung aufgefaßt werden. Endlich ist für die Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution wie für die Festigkeit des Indanthrenmoleküls die Vorstellung nicht von der Hand zu weisen, daß der Farbstoff als innere Komplexverbindung[2]) aufzufassen sei:

Erhitzt man Anthrachinon-2-sulfosäure mit Anilin und Kali in Gegenwart von Luft, so erhält man das *N*-Phenyl-anthrachinon-benzo-*N*-*N'*-dihydroazin, dessen Sulfosäure ein blauer Wollfarbstoff von wertvollen Echtheitseigenschaften ist:

---

[1]) Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 36, S. 3426. 1903; vgl. auch R. Willstätter u. L. Kalb: Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 37, S. 3763. 1904.

[2]) Näheres über solche Vorstellungen siehe bei Indigo, Farbe und Konstitution.

CO, CO, SO_3H + $\xrightarrow{+\ C_6H_5NH_2}$ CO, CO, $NH \cdot C_6H_5$ + $\xrightarrow{+\ C_6H_5NH_2\ +\ O_2}$

CO, CO, $N \cdot C_6H_5$, HN

Flavanthren: Dieser Farbstoff bildet sich in der Kalischmelze des β-Amino-anthrachinons bei Temperaturen oberhalb 270° (R. Bohn), am besten durch Erhitzen von β-Amino-anthrachinon mit Antimonpentachlorid in Nitrobenzol. Seine Konstitution ist von R. Scholl[1]) erkannt und durch folgende Synthese sichergestellt worden:

CO, CO, CH_3, NO_2 → (red.) CO, CO, CH_3, NH_2 → (diaz. und KJ) CO, CO, CH_3, J → (Cu-Pulver)

CO, CO, CH_3, CO, H_3C, CO → (Oxydation) CO, CO, COOH, CO, HOOC, CO → CO, CO, $CONH_2$, CO, H_2NOC, CO → (Hofmannscher Abbau)

CO, CO, NH_2, CO, H_2N, CO → CO, N, N, CO

(Flavanthren.)

Das Flavanthren, welches als Indanthrengelb G (B) im Handel ist und echte rein gelbe Töne liefert, geht beim Verküpen in eine blaue Dihydroverbindung über, welcher wahrscheinlich die Formel:

C(OH), N, NH, CO

[1]) Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 40, S. 1691. 1907; weitere Lit. Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 43, S. 340. 1910.

zukommt, bei weiterer Reduktion entstehen noch sechs andere Reduktionsprodukte[1]). Für die blaue Dihydroverbindung ist eine aminophenolartige Struktur anzunehmen. Die Verbindung bildet wahrscheinlich unter Lösung der Doppelbindung ein Hydrat:

N → HN H_2O

Auch die Farbe der Flavanthren-reduktionsprodukte fügt sich dem oben angeführten Gesetze von Scholl ein.

1-5- und 1-8-Diaminoanthrachinon geben in der Kalischmelze die Farbstoffe Indanthrengrau B und Indanthrenmarron R. Auch dem aus Pyrazolanthron:

N—NH

CO

entstehenden Pyrazolanthrongelb (Gr-E) könnte vielleicht eine flavanthrenartige Konstitution[2]) zukommen.

Zwischen dem Flavanthren und dem zu erwähnenden Pyranthron steht das Pyranthridon mit folgender Konstitution[3]):

CO

CH

N

CO

Zu stickstofffreien Küpenfarbstoffen gelangt man in dieser Gruppe, wenn man ein Dimethyl-dianthrachinonyl (aus Halogenanthrachinon mit Kupferpulver entstanden) mit wasserabspaltenden Mitteln behandelt. Man erhält so das Pyranthron[4]), welches auch aus Pyren durch Einwirkung von Benzoylchlorid und nachfolgendes Verbacken mit Aluminiumchlorid entsteht:

CO —CH_3 CO CO H_3C— CO → CO CH HC CO ← CO CO (Aus Pyren)

[1]) Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 41, S. 2304, 2534. 1903.

[2]) Versuch zur Aufklärung der Konstitution: F. Mayer, u. R. Heil: Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 55, S. 2155. 1922.

[3]) Scholl, R.: Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 51, S. 441. 1918.

[4]) Scholl, R.: Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 43, S. 346. 1911; Bd. 44, S. 1448. 1911.

Eine weitere Synthese führt vom Dixylyl aus zum Dimethyl-pyranthron mittels Phthalsäureanhydrid:

Das Pyranthron, welches eine fuchsinrote Küpe liefert, und ein Orange anfärbt, ist als Indanthrengoldorange G (B, By, M) im Handel.

Das Dianthrachinonyl läßt sich aber auch anders verknüpfen, wenn man es mit Kupferpulver in konz. Schwefelsäure behandelt. Man erhält so Helianthron[1]), das nur sehr geringe Verwandtschaft zur Faser hat, von gelber Farbe ist und eine smaragdgrüne Küpe gibt:

Mit Aluminiumchlorid erhält man daraus das Meso-naphtho-dianthron[2]):

---

[1]) Scholl, R.: Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 43, S. 1734. 1910.

[2]) Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 43, S. 1734. 1910.

Es läßt sich nur mit alkalischem Natriumhydrosulfit unter Zusatz von Zinkstaub langsam verküpen und färbt ein Gelb aus orange- bis fleischroter Küpe.

Anthrachinonacridone.

Die einfachste Verbindung dieser Konstitution entsteht aus α-Chloranthrachinon durch Erhitzen mit Anthranilsäure bei Gegenwart von Kupfersalzen und Ringschluß mittels wasserentziehender Mittel[1]):

Cl, CO, CO + HOOC, H_2N → $NH—C_6H_4—COOH$, CO, CO → $NH—C_6H_4$, CO, CO, CO

Eine Mannigfaltigkeit ist dadurch möglich, daß man von Halogenanthrachinon-carbonsäuren ausgeht und mit Aminen kondensiert, z. B. Bildung eines Anthrachinon-naphthacridon [Indanthrenrot BK (B, By, M)] aus:

Cl, CO, CO, COOH (1-Chloranthrachinon-2-carbonsäure) + H_2N (β-Naphthylamin) → NH, CO, CO, CO

Eine dritte Darstellungsweise ist die Kondensation von o-Halogenanthrachinon-nitrilen mit Aminen[2]). Auch Diacridone aus Diamino- bzw. Dichloranthrachinonen sind bekannt, ebenso Kondensationsprodukte aus o-Chlorbenzaldehyd und Amino-anthrachinonen[3]) und Acridinabkömmlinge[4]) aus o-halogensubstituierten Aceto- und Benzophenonen, z. B.:

CO, CO, C_6H_5, N

welche Wolle und Baumwolle schwach violett anfärben und durch Sulfieren saure Wollfarbstoffe geben.

---

[1]) Ullmann: Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 43, S. 536. 1910; Liebigs Ann. d. Chemie Bd. 380, S. 336; Bd. 381, S. 1. 1911.

[2]) Schaarschmidt: Liebigs Ann. d. Chemie Bd. 405, S. 95. 1914. Dort auch Angaben über Farbe und Eigenschaften der Nitrile und Acridone u. a. m.

[3]) Kalischer, G. und F. Mayer: Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 49, S. 1994. 1916; F. Mayer und Mitarbeiter: Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 50, S. 1306. 1917; Bd. 52, S. 1641. 1919; Bd. 54, S. 16. 1921; E. Hepp und C. Hartmann vgl. F. Mayer und B. Stein: Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 50, S. 1309. 1917.

[4]) Mayer, F., W. Freund, C. Pfaff u. H. Wernecke: Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 55, S. 2049. 1922.

Schwefelhaltige Anthrachinonfarbstoffe.

Der Ersatz der Iminogruppe durch Schwefel in den Acridonen, welche man durch Verwendung von Thiosalicylsäure statt Anthranilsäure herbeiführt, führt zu Thioxanthonderivaten der allgemeinen Formel:

Die Farbtöne liegen von orange bis gelb.

Von Gattermann[1]) sind eine große Anzahl Anthrachinonmercaptane aus Amino-anthrachinonen über die Rhodanide dargestellt worden, die als Zwischenprodukte Verwendung finden können.

Aus solchen Mercaptanen kann man mit Oxyanthrachinonen Kondensationsprodukte erhalten, z. B.:

Die Farbtöne liegen bei blaurot. Auch Thiazinabkömmlinge der Form:

wie auch Thianthrenderivate der Formel:

sind erhalten worden.

Anhang. Eine ganze Anzahl von Farbstoffen entsteht in undurchsichtigen Reaktionen, so daß ihre Einordnung in die bekannten Klassen nicht möglich ist; solche sind in den Tabellenwerken aufgezählt. Auch sind Anthrachinonabkömmlinge vielfach der Schwefelschmelze unterworfen und auf diese Weise Schwefelfarbstoffe erhalten worden, welche aber noch in der Hydrosulfitküpe gefärbt werden können.

Schlußbetrachtung. Die drei Farbstoffklassen des Anthrachinons sind ganz hervorragend weit ausgebaut. Bei den Oxyanthrachinonen

[1]) Liebigs Ann. d. Chem. Bd. 393, S. 313. 1912.

und sauren Anthrachinonfarbstoffen scheinen daher grundlegende Neuerungen nicht zu erwarten, in der Klasse der Küpenfarbstoffe lassen sich fünf- und sechsgliedrige heterocyclische und carbocyclische Ringverbindungen fast jeder Größe und Art aufbauen, so daß auch hier ein wesentlicher Fortschritt nicht mehr wahrscheinlich ist.

Andrerseits muß es natürlich auffallen, daß im Gegensatz zur Chemie des Anthrachinons die des Anthracens ungenügend studiert ist. Der Grund liegt in der überaus schweren Zugänglichkeit der Anthracenabkömmlinge. Sollte diese — etwa mit veränderten Methoden — überwunden werden, so könnte dem Gebiete eine neue Blütezeit erstehen, die ihre Ausläufer auch in die Klassen anderer Farbstoffe senden würde. Ansätze hierfür sind aber noch kaum vorhanden.

Indigoide Farbstoffe.

Begriffsbestimmung. Während lange Zeit der Indigo nach Konstitution und Färbeeigenschaften eine Sonderstellung einnahm, ist in dem letzten Jahrzehnt das Gebiet und die Bedeutung der neu hergestellten und dem Indigo ähnlichen Farbstoffe so groß geworden, daß eine zusammenfassende Betrachtung und Einteilung nach chemischen Gesichtspunkten möglich erscheint. Es werden daher neben dem Indigo alle Farbstoffe zu besprechen sein, welche einerseits durch Ersatz des Stickstoffes durch andere Atome und Atomgruppen im Indigomolekül entstehen, andererseits diejenigen Farbstoffe überhaupt, welche die Gruppe:

$$OC-C=C-CO$$

als Bestandteil eines Moleküls enthalten, das aus zwei ringförmigen Komplexen aufgebaut ist.

Einem Vorschlage Deckers[1]) folgend kann man solche und ähnliche Verbindungen als „Zweikernchinone" bezeichnen und sie nach Friedländer[2]) teilen: einmal in Indigoide, bei welchen die Carbonylgruppen in o-o'-Stellung zueinander stehen: z. B.:

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup CO \diagdown \\ \diagdown NH \diagup\end{matrix}C=C\begin{matrix}\diagup CO \diagdown \\ \diagdown NH \diagup\end{matrix}C_6H_4$$

ferner in Lignone, bei welchen die Carbonylgruppen in p-p'-Stellung zueinander stehen, z. B.:

$$OC\begin{matrix}\diagup C(OCH_3)=CH \diagdown \\ \diagdown C(OCH_3)=CH \diagup\end{matrix}C=C\begin{matrix}\diagup CH=C(OCH_3) \diagdown \\ \diagdown CH=C(OCH_3) \diagup\end{matrix}CO$$

Coerulignon (Oxydationsprodukt des Pyrogalloldimethyläthers)

und endlich in Indolignone, bei welchen die Carbonylgruppen in o-p'-Stellung zueinander stehen, z. B.:

---

[1]) Liebigs Ann. d. Chem. Bd. 362, S. 320. 1908.

[2]) Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 39, S. 1062. 1906; Bd. 42. S. 1058. 1909.

CO
HN C C_6H_4 CO

Alle diese Farbstoffe können unter der Bezeichnung der „indigoiden Farbstoffe“ zusammengefaßt werden, ihre Betrachtung erfolgt nach den Klassen:

1. Indigo und Abkömmlinge.
2. Thioindigo und Abkömmlinge.
   Anhang: Oxindigo und Selenindigo.
3. Andere indigoide Farbstoffe.
   a) aus zwei Indolresten,
   b) aus zwei Thionaphthenresten,
   c) aus einem Indol und einem Thionaphthenrest,
   d) aus einem Indol bzw. Thionaphthenrest und einer zweiten anderen Komponente.

Zur Bezeichnung und Bezifferung ist zu bemerken, daß man die sauerstoffärmeren Mutterverbindungen zugrunde legt:

③ CH CH NH ② ① (4, 5, 6, 7) allgemein ③ CO C ② X ①

daher dem Indigo:

CO C=C CO NH NH

die Bezeichnung 2-2′-Indolindigo, dem Indirubin z. B.:

③ CO ③′ C=C NH ② ① CO—NH ②′ ①′

2-Indol-3′-indolindigo zuteil wird.

1. Indigo.

Der Indigo, das Indigblau ist eine der ältesten bekannten organischen Verbindungen. Er dient zum Blaufärben und ist infolge seiner Echtheit einer der geschätztesten Farbstoffe. Aus vielen Belegen geht hervor, daß die alten Völker mit seinem Gebrauch vertraut waren und seine wertvollen Eigenschaften kannten. Im 16. Jahrhundert kam

er in Europa zur Verwendung, und man kann sagen, daß die neuzeitliche Bewegung in der Farbstoffindustrie, echte Färbungen herzustellen, den Indigo wieder als Ausgangspunkt und Vorbild genommen hat.

Vorkommen. Der Indigo findet sich als Glucosid — Indican $C_{14}H_{17}O_6N \cdot 3\,H_2O$ — in verschiedenen Pflanzen, vor allem der Indigofera tinctoria, Indigofera anil und der Isatis tinctoria. Die beiden ersteren gedeihen in den Tropen (Ostindien, China und Japan, Zentralamerika usw.) während die letztere, der Waid, seit dem 9. Jahrhundert in Frankreich und Deutschland angebaut wurde und infolge ihres geringen Indigogehaltes dem Wettbewerb des indischen Indigos zum Opfer fiel.

Die Indigosorten verschiedener Herkunft sind, mit Rücksicht auf Beschaffenheit und Reinheit des Farbstoffes an Wert nicht gleich. Aus allen Pflanzen wird das Glucosid Indican durch eine Gärung in Lösung gebracht, das nach folgender Gleichung mit Hilfe eines Enzyms in Indoxyl und Glucose zerfällt. Indoxyl oxydiert sich zu Indigotin, das ist Indigo:

$$C_{14}H_{17}O_6N + H_2O = \underset{\text{Indoxyl}}{C_8H_7ON} + \underset{\text{Glucose}}{C_6H_{12}O_6}$$

$$2\,\underset{\text{Indoxyl}}{C_8H_7ON} + O_2 = \underset{\text{Indigo}}{C_{16}H_{10}O_2N_2} + 2\,H_2O$$

Daneben finden sich noch andere Verbindungen, Indigrot (Indirubin), Indigbraun, Indiggelb und Indigleim. Der Wert des aus Pflanzen gewonnenen Indigos richtet sich nach seiner Reinheit und seiner physikalischen Beschaffenheit, je nachdem diese ihn für die Anwendung als Küpenfarbstoff mehr oder weniger geeignet machen.

Bei der enzymatischen Gärung wird der Indigo von dem Wasser aufgenommen, weil er unter Reduktion in Indigweiß nach folgender Gleichung übergeht:

$$\underset{\text{Indigo}}{C_{16}H_{10}N_2O_2} + H_2 = \underset{\text{Indigweiß}}{C_{16}H_{12}N_2O_2}$$

Durch Einrühren von Luft läßt sich aus dieser Lösung der Indigo abscheiden.

Wie bei der Gewinnung des Pflanzenindigo, so wird auch beim Färben von der leichten Wandelbarkeit in das lösliche Indigweiß und der Rückverwandlung in Indigo Gebrauch gemacht. Der Begriff „Küpenfarbstoffe“ leitet sich von diesem Vorgange ab, weil man unter Küpe ursprünglich das Gefäß, in welchem die Umwandlung sich abspielte, später die wässerige alkalische Lösung von Indigweiß selbst verstand. Heute ist der Begriff auf jede Reduktionslösung eines Küpenfarbstoffes übertragen. Bei der Bedeutung des Indigos als Farbstoff [Ernte (1897) von 6 Mill. kg] lag der Versuch einer synthetischen Darstellung nahe.

Zum Verständnis dieser nach langem Ringen von Erfolg gekrönten Bemühungen ist es zweckmäßig, erst die Konstitution des Indigos und seine Beziehungen zu seinen Abbauprodukten zu erörtern.

Konstitution des Indigos. Die ersten Verbindungen, welche man durch Abbau aus Indigo erhielt, sind das Anilin (im Jahre 1841 von Unverdorben bei der trockenen Destillation des Indigos), die Anthra-

nilsäure und Salicylsäure [beim Schmelzen des Indigos mit Kali (1841) von Fritzsche] und endlich das Isatin [bei der Oxydation des Indigos mit Salpetersäure oder Chromsäure durch Erdmann und Laurent[1])].

Derjenige Forscher, welcher, auf diesen wenigen Beobachtungen fußend, die Konstitution des Indigos ermittelte, die erste Synthese des Indigos im Jahre 1870 vollbrachte und schließlich die Wege für die technische Synthese ebnete, war A. v. Baeyer.

Gaben die Abbauprodukte Anilin und Anthranilsäure schon an, daß im Indigo der Benzolring mit den angedeuteten Seitenketten vorkommen müsse,

$$C_6H_4\begin{cases}-C\ldots\\-N\ldots\end{cases}$$

so war der nächste Schritt, die Feststellung der Konstitution des Isatins aufzunehmen.

Kekulé hat 1869 für das Isatin und die aus ihm beim Erwärmen mit starker Alkalilauge entstehende Isatinsäure Formeln aufgestellt:

$$\underset{\text{Isatin}}{C_6H_4\begin{cases}-CO\\-NH\end{cases}\!\!>CO} \rightarrow \underset{\text{Isatinsäure}}{C_6H_4\begin{cases}-CO-COOH\\-NH_2\end{cases}}$$

die dem leichten Übergang in Anthranilsäure und Salicylsäure Rechnung trugen. Nachdem 8 Jahre verflossen waren, ohne daß Kekulé den experimentellen Beweis für die Richtigkeit der Behauptungen erbracht hatte, nahm v. Baeyer diese Arbeit auf, weil es ihm schon vorher 1865/66 geglückt war, mit Natriumamalgam und mit Zinn und Salzsäure nacheinander zwei Reduktionsprodukte des Isatins, das Dioxindol und das Oxindol, zu erhalten. Seine Arbeiten gründeten sich auf richtig übertragene Schlüsse aus der Harnsäuregruppe.

Das phenolartige Verhalten des Oxindols hatte ihn weiter veranlaßt, es als ein Phenol eines hypothetischen „Indols" zu betrachten.

Die Aufgabe, aus einem Phenol die zugehörige Stammsubstanz unmittelbar herzustellen (Phenol → Benzol), löste er durch die eigenartige Übertragung einer damals seit wenigen Jahren in der Technik bekannten Reduktionsmethode (Nitrobenzol → Anilin) mit Zinkstaub, welche er in der Form der trockenen Destillation zu einem wertvollen Werkzeug für die Konstitutionsermittelung ausbaute.

Das so erhaltene Indol — die Muttersubstanz des Indigos — wurde von ihm als ein Abkömmling des Pyrrols erkannt, und anschließend daran die Konstitution des Pyrrols ermittelt. So stellt sich das Indol als das Benzopyrrol dar:

$$\underset{\text{Pyrrol}}{\begin{matrix}HC & - & CH\\ \| & & \|\\ HC & \diagdown_{NH}\diagup & CH\end{matrix}} \qquad \underset{\text{Indol}}{C_6H_4\begin{matrix} - & CH\\ & \|\\ \diagdown_{NH}\diagup & CH\end{matrix}}$$

[1]) v. Baeyer: Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 13, S. 2254. 1880; Bd. 33, Sonderheft Anlage IV. 1900: v. Baeyer: Zur Geschichte der Indigosynthese.

Seine synthetische Darstellung gelang 1869 durch Erhitzen von o-Nitrozimtsäure mit Kali und Eisenfeile:

$$C_6H_4\begin{cases}-CH{=}CH\cdot COOH\\-NO_2\end{cases} \rightarrow C_6H_4\begin{cases}-CH\\ \diagdown NH\diagup CH\end{cases}$$

v. Baeyer fand weiter, daß Oxindol unmittelbar in Indol übergehen kann, wenn man Oxindol mittels Phosphorpentachlorid in Dichlorindol verwandelt und dieses mit Natrium und Amylalkohol reduziert. Er glaubte, daß, wie Isatin das Anhydrid der Isatinsäure sein müsse, die Reduktionsprodukte des Isatins in der gleichen Beziehung zu den Reduktionsprodukten der Isatinsäure stehen könnten; diese Ansicht hat sich als richtig erwiesen:

$$C_6H_4\begin{cases}-CO\cdot COOH\\-NH_2\end{cases} \qquad C_6H_4\begin{cases}\diagup CO\diagdown\\ \qquad\quad CO\\ \diagdown NH\diagup\end{cases}$$

Isatinsäure — Isatin

$$C_6H_4\begin{cases}-CH(OH)\cdot COOH\\-NH_2\end{cases} \qquad C_6H_4\begin{cases}\diagup CH(OH)\diagdown\\ \qquad\quad CO\\ \diagdown NH\diagup\end{cases}$$

o-Aminomandelsäure — Dioxindol

$$C_6H_4\begin{cases}-CH_2\cdot COOH\\-NH_2\end{cases} \qquad C_6H_4\begin{cases}\diagup CH_2\diagdown\\ \qquad\quad CO\\ \diagdown NH\diagup\end{cases}$$

o-Aminophenylessigsäure — Oxindol

Tatsächlich gelang es ihm, Isatinsäure durch Reduktion in Oxindol zu verwandeln. Es glückte ihm weiter o-Nitrophenylessigsäure, um deren Darstellung sich Kekulé vergeblich bemüht hatte, zu erhalten und durch Reduktion in Oxindol zu verwandeln, das wieder durch Oxydation des daraus gewonnenen Amino-oxindols in Isatin überging. So war zum ersten Male Isatin synthetisch (1878) dargestellt worden und, da v. Baeyer bereits im Jahre 1870 Isatin durch Behandeln mit Phosphorpentachlorid in Isatinchlorid und dieses durch Reduktion in Indigo hatte verwandeln können, war die erste vollständige Synthese des Indigos erreicht. 1879 bestätigte dann Claisen die Isatinformel durch Synthese aus dem Cyanid der o-Nitrobenzoesäure:

$$C_6H_4\begin{cases}-CO\cdot CN\\-NO_2\end{cases} \rightarrow C_6H_4\begin{cases}\diagup CO\diagdown\\ \qquad\quad CO\\ \diagdown NH\diagup\end{cases}$$

Auch die Gewinnung des Hydroisatins, des ersten Reduktionsproduktes des Isatins, durch v. Baeyer, ließ sich mit dieser Formel vereinigen:

$$C_6H_4\begin{cases}\diagup C\diagup OH\\ \qquad\quad \| \\ \qquad\quad C{-}OH\\ \diagdown NH\diagup\end{cases}$$

Weitere Untersuchungen brachten ihn auf die später Tautomerie genannte Erscheinung, welche für das Isatin[1]) zwei Formen möglich erscheinen läßt:

$$C_6H_4\begin{cases}CO\cdot CO\,\boxed{OH}\\NH\,\boxed{H}\end{cases} \rightarrow C_6H_4\begin{cases}CO\\NH\end{cases}\!\!>CO$$

und

$$C_6H_4\begin{cases}CO\cdot CO\,\boxed{O}\,H\\N\,\boxed{H\;H}\end{cases} \rightarrow C_6H_4\begin{cases}CO\\N\end{cases}\!\!>C(OH)$$

Ersetzt man in ihnen den Wasserstoff durch Radikale, so kann man stabile tautomere Formen erhalten wie:

$$C_6H_4\begin{cases}CO\\N(C_2H_5)\end{cases}\!\!>CO \quad \text{und} \quad C_6H_4\begin{cases}CO\\N\end{cases}\!\!>C\cdot OC_2H_5$$

Es lag nahe, auch dem Dioxindol und Oxindol diese tautomeren Formen zuzubilligen:

$$C_6H_4\begin{cases}CH(OH)\\N\end{cases}\!\!>C(OH) \quad \text{und} \quad C_6H_4\begin{cases}CH_2\\N\end{cases}\!\!>C(OH)$$

Dioxindol — Oxindol

Die Reduktion des Isatins erklärt sich demnach, wie folgt:

$$C_6H_4\begin{cases}CO\\NH\end{cases}\!\!>CO \rightarrow C_6H_4\begin{cases}C{-}OH\\NH\end{cases}\!\!>C(OH) \rightarrow C_6H_4\begin{cases}CH(OH)\\NH\end{cases}\!\!>CO \rightarrow C_6H_4\begin{cases}CH_2\\NH\end{cases}\!\!>CO$$

Isatin — Hydroisatin — (umgelagert nach der Erlenmeyerschen Regel) — Dioxindol — Oxindol

1879 haben Baumann und Tiemann endlich das Indoxyl entdeckt. Aus dem Harn gewannen nämlich beide Forscher „Harnindican", das mit Säuren in Indoxyl und Schwefelsäure zerfällt. Sie stellten die richtige Formel für Indoxyl auf:

$$C_6H_4\begin{cases}C(OH)\\NH\end{cases}\!\!>CH \rightleftarrows C_6H_4\begin{cases}CO\\NH\end{cases}\!\!>CH_2$$

(tautomer)

und zeigten, daß dieses durch Oxydation in Indigo übergeht.

v. Baeyer hat, nachdem er selbst die Synthese des Indoxyls ausgeführt hat, die Richtigkeit der Baumann-Tiemannschen An-

[1]) Vgl. neue Arbeiten über die Tautomerie des Isatin: Heller: Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 49, S. 2757. 1916; Bd. 50, S. 1199. 1917; Bd. 51, S. 180, 424, 437, 1270. 1918; Bd. 54, S. 2214. 1921; Bd. 55, S. 474, 1006, 1498, 2681. 1922; Bd. 56, S. 1591, 1596. 1923. Hantzsch: Bd. 54, S. 1257. 1921; Bd. 55, S. 3180. 1922; Bd. 56, S. 2110. 1923.

schauung, die er anfänglich bekämpfte, zugeben müssen. Seine Synthese des Indoxyls ging von der Nitrozimtsäure aus:

$C_6H_4\langle{}^{CH=CH\cdot COOH}_{NO_2}$ $\xrightarrow{(Br_2)}$ $C_6H_4\langle{}^{CHBr—CHBr\cdot COOH}_{NO_2}$ $\xrightarrow{(Alkali)}$

o-Nitrozimtsäure — o-Nitrodibromhydrozimtsäure

$C_6H_4\langle{}^{C\equiv C\cdot COOH}_{NO_2}$ $\xrightarrow{(verestert)}$ $C_6H_4\langle{}^{C\equiv C\cdot COOC_2H_5}_{NO_2}$ $\xrightarrow{}$ (Umlagerung) (kalte konz. Schwefelsäure)

o-Nitrophenylpropiolsäure — o-Nitrophenylpropiolsäureester

$C_6H_4\langle{}^{CO}_{N(=O)}\rangle C\cdot CO_2C_2H_5$ $\xrightarrow{(Reduktion)}$ $C_6H_4\langle{}^{C(OH)}_{NH}\rangle C\cdot CO_2C_2H_5$ $\xrightarrow{(verseift)}$

Indoxylsäureäthylester

$C_6H_4\langle{}^{C(OH)}_{NH}\rangle C\cdot COOH$ $\xrightarrow{}$ (Abspaltung von Kohlensäure) $C_6H_4\langle{}^{C(OH)}_{NH}\rangle CH$

Indoxylsäure — Indoxyl

Indoxyl und Indoxylsäure lassen sich auch in tautomerer Form schreiben:

$C_6H_4\langle{}^{CO}_{NH}\rangle CH_2$ und $C_6H_4\langle{}^{CO}_{NH}\rangle CH\cdot COOH$

Indoxyl — Indoxylsäure

Da das Indoxyl schon beim Stehen in alkalischer Lösung durch den Luftsauerstoff in Indigo übergeht, so lag die Vermutung nahe, daß der Indoxylrest als solcher im Indigo enthalten und erhalten sei. Der Beweis ließ sich führen. Salpetrige Säure lieferte weiterhin aus Indoxyl ein Nitrosamin, das v. Baeyer in folgender Weise auffaßte:

$$C_6H_4\langle{}^{C(OH)}_{N(NO)}\rangle CH$$

dieses kann in Indigo verwandelt werden. Äthylindoxylsäure:

$$C_6H_4\langle{}^{C(OC_2H_5)}_{NH}\rangle C\cdot COOH$$

gibt fernerhin bei der Behandlung mit salpetriger Säure unter Kohlensäure- und Alkoholabspaltung eine isomere Verbindung von Isonitrosocharakter, welche bei der Reduktion und darauffolgenden Oxydation

Isatin gibt. Somit muß hier ein Isonitrosoderivat der tautomeren Form des Indoxyls vorliegen:

$$C_6H_4\left<{CO \atop NH}\right>C{=}N(OH) \rightarrow C_6H_4\left<{CO \atop NH}\right>CO$$

Durch erschöpfendes Äthylieren liefert aber die Isonitrosoverbindung einen Diäthyläther von der Konstitution:

$$C_6H_4\left<{CO \atop N \cdot C_2H_5}\right>C{=}N \cdot OC_2H_5$$

Auch der Mono-äthyläther der Isonitrosoverbindung ist durch Äthylieren mit 1 Mol. Äthylhalogenid erhältlich, er hat die Konstitution:

$$C_6H_4\left<{CO \atop NH}\right>C{=}N \cdot OC_2H_5 \rightarrow C_6H_4\left<{CO \atop NH}\right>CO$$

weil die Stellung der Äthylgruppe durch die Leichtigkeit des Überganges in Isatin bewiesen erscheint. Aus dem Diäthyläther kann man einen *N*-Äthyläther der Konstitution:

$$C_6H_4\left<{CO \atop N \cdot C_2H_5}\right>CO$$

erhalten, der mit dem *O*-Äthyläther (aus Silbersalz und Halogenalkyl):

$$C_6H_4\left<{CO \atop N}\right>C \cdot OC_2H_5$$

isomer ist.

Der *N*-Äthyläther läßt sich in das Oxim verwandeln:

$$C_6H_4\left<{C{=}N(OH) \atop N \cdot C_2H_5}\right>CO$$

Somit ist die Konstitution aller dieser Verbindungen einwandfrei festgestellt. Der Diäthyläther liefert nun durch Reduktionsmittel *N*-Diäthylindigo:

$$C_6H_4\left<{CO \atop N \cdot C_2H_5}\right>C{=}N \cdot OC_2H_5 + C_2H_5O \cdot N{=}C\left<{CO \atop N \cdot C_2H_5}\right>C_6H_4 \rightarrow C_6H_4\left<{CO \atop N \cdot C_2H_5}\right>C{=}C\left<{CO \atop N \cdot C_2H_5}\right>C_6H_4$$

Eine andere Deutung des Vorganges läßt sich, da die äthylierte Isonitrosogruppe abgespalten wird, nicht geben. Dann muß auch dem Indigo die Formel:

CO CO
C=C
NH NH

zukommen, was mit seiner Entstehung aus o-o'-Dinitro-diphenyl-butadiin im Einklang ist:

$$C_6H_4\langle^{C\equiv C-C\equiv C}_{NO_2 \quad O_2N}\rangle C_6H_4$$

Der Indigo enthält die Iminogruppe und nach seiner Entstehung aus Diphenylbutadiin[1]) die Atomgruppierung $C_6H_5-C-C-C-C-C_6H_5$. Er bildet sich nur aus Verbindungen, welche das dem Benzolrest zunächst stehende Kohlenstoffatom mit Sauerstoff beladen enthalten. Die Konstitutionsformel des Indigos war damit richtig aufgestellt, alle weiteren Synthesen und Umsetzungen erhärten sie, die Eigenschaften stimmen mit dieser Auffassung überein und die Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution müssen auf Grund dieser Formel erklärt werden.

Die Aufspaltung des Indigos durch konzentrierte Kalilauge, die, schon von Fritzsche studiert, zur Anthranilsäure führt, läßt sich nach P. Friedländer[2]) folgendermaßen deuten:

CO CO / C=C / NH NH → CO OH C(ONa) / C—C / NH NH →

COOH / NH₂ + OHC—C / OH / C / NH

Anthranilsäure Indoxyl-2-aldehyd

Während die Oxydation des Indigos im allgemeinen zu Isatin führt, gelingt es [L. Kalb[3])] durch Behandeln von Indigo mit Bleisuperoxyd in Benzollösung den Wasserstoff der Iminogruppe zu entfernen und den Dehydroindigo zu erhalten:

CO CO
C—C
N N

[1]) Vielleicht wird aber hier zwischenzeitlich Indoxyl gebildet, so daß die Beweiskraft dieser Synthese von v. Baeyer überschätzt wurde.

[2]) Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 41, S. 1037. 1908; Bd. 43, S. 1971. 1910.

[3]) Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 42, S. 3642, 3653. 1909; Bd. 44, S. 1455. 1911; Bd. 45, S. 2136, 2155. 1912. Über eine Verbindung, welche als Desoxyindigo aufgefaßt wird, vgl. W. Borsche u. R. Meyer: Bd. 54, S. 2854. 1921.

Er ist von rotbrauner Farbe, offenbar weil die Auxochrome zerstört sind; daher erklärt sich die Farbaufhellung (Schollsches Gesetz), auch eine Farbe zweiter Ordnung könnte in Frage kommen.

Farbe und Konstitution: Die neueren Arbeiten über die Konstitution des Indigo nehmen die v. Baeyersche Strukturformel mit Recht als sichergestellt an und befassen sich mit der Frage, inwieweit diese Formel einen genügenden Ausdruck für die Farbe und die Eigenschaften des Indigos geben.

Daß drei Doppelbindungen in konjugierter Form vorliegen:

$$\begin{array}{c} \mathrm{O} \qquad \mathrm{O} \\ \| \qquad\; \| \\ -\mathrm{C}\!>\!\mathrm{C}=\mathrm{C}\!<\!\mathrm{C}- \end{array}$$

lehrt die Anschauung. Die Bezugnahme auf eine ähnliche Konstitution beim p-Chinon:

$$O=C\left\langle\begin{array}{c}CH=CH\\CH=CH\end{array}\right\rangle C=O$$

scheint nicht unbedingt ausreichend. A. v. Weinberg[1]) hat darauf aufmerksam gemacht, daß das dem Indigo zugrunde liegende Dibenzoyläthylen:

$$\begin{array}{cccc} O=C & -C= & C- & C=O \\ | & | & | & | \\ C_6H_5 & H & H & C_6H_5 \end{array} \qquad \begin{array}{cccc} O=C & -C= & C- & C=O \\ | & | & | & | \\ C_6H_4 & -NH & HN- & C_6H_4 \end{array}$$

(Dibenzoyläthylen) (Indigo)

in der fumaroiden (trans-) Form gelb sei, und er versucht mit Hilfe seiner Vorstellungen die Farbvertiefung beim Indigo durch die Belastung infolge der Substitution und Kondensation zu erklären. M. Claasz[2]) dagegen glaubt, die Farbstoffnatur auf die Anwesenheit eines stärkeren Chromophors zurückführen zu müssen und faßt den Indigo und alle ähnliche gebauten Farbstoffe als innere Ammoniumsalze auf, er gibt z. B. dem Indigo folgende Betainformel:

$$\begin{array}{ccccc} & C & & C & \\ C_6H_4 & | & C=C & | & C_6H_4 \\ & O & & O & \\ & | & & | & \\ & NH & & NH & \end{array}$$

wobei man sich über die schwierige Erklärung seiner Unlöslichkeit hinwegsetzen muß. Schwerwiegende Bedenken dagegen sind neuerdings von J. Lifschitz und H. Lourié[3]) namentlich in spektralanalytischer Hinsicht geltend gemacht worden, diese Forscher fassen den Indigo als eine intramolekular-halochrome Verbindung auf:

$$\begin{array}{ccccc} & C=O & & O=C & \\ C_6H_4 & & C=C & & C_6H_4 \\ & NH & & NH & \end{array}$$

---

[1]) Kinetische Stereochemie usw. S. 101.

[2]) Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 45, S. 1016. 1912; hierzu auch Herzog: Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 51, S. 516. 1918.

[3]) Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 50, S. 897. 1917.

W. Madelung[1]) lehnt auch diese Formel ab, und bringt für die Lösung der Frage, ob und welche Beziehungen zwischen den Carbonyl- und Iminogruppen des Indigos bestehen, neue Gesichtspunkte bei.

An der Tatsache, daß der Indigo in Lösung oder Dampf monomolekular ist, scheint ihm kein Zweifel zu bestehen. Es müssen also intramolekulare Kräfte für den starken Zusammenhalt der einzelnen Moleküle vorhanden sein, weshalb sich auch die einfachen Umsetzungen der Carbonyl- und Iminogruppen (Äthylierung, Acetylierung, Oximierung usf.), wenn überhaupt nur mit Gewalt oder auf Umwegen[2]) erzwingen lassen. Aus einer eingehenden Untersuchung solcher Umsetzungen zieht nun Madelung den Schluß, daß Carbonyl- und Iminogruppen unter Bildung fünfgliedriger Ringe zusammentreten, wodurch die „Maskierung" dieser Gruppen wie auch die Festigkeit des Moleküls genügend erklärt wird:

Es scheint dabei nebensächlich, ob man diesem Gedanken in Form der vorstehenden Valenzformel oder in Gestalt einer Nebenvalenzformel[3]):

Ausdruck verleiht. Damit entspricht die stereochemische Konfiguration auch der Transform, Indigo ist also ein Abkömmling der farbigen und stabilen Modifikation des Dibenzoyläthylens.

Auf der anderen Seite steht der Indigo, ähnlich wie das Indanthren in einer glücklichen Stellung zwischen seinem Oxydations- und Reduktionsprodukt, so daß Oxydations- und Reduktionsvorgänge sich auf der Faser die Wage halten:

$$\text{Dehydroindigo} \rightleftarrows \text{Indigo} \rightleftarrows \text{Indigweiß}.$$

Synthesen des Indigo. Die erste Darstellung künstlichen Indigos hat sich im Jahre 1870 vollzogen, als v. Baeyer[4]) aus Isatin wieder

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chemie Bd. 34, S. 481. 1921.

[2]) Thiele, J. u. R. H. Pickard: Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 31, S. 1252. 1898; Binz u. Lange: Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 46, S. 1691. 1913; Madelung: Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 46, S. 2259. 1913; Grandmougin u. Dessoulavy: Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 42, S. 3636, 4401. 1909; Liebermann u. Dickhut: Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 24, S. 4131. 1891.

[3]) Auch R. Scholl hat diese Formel schon vorgeschlagen.

[4]) Vgl. hierzu Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 33, Sonderheft Anlage V. 1900: H. Brunck: Zur Geschichte der Indigofabrikation.

Indigo erhielt. Kurze Zeit nach der Veröffentlichung hat Engler durch Erhitzen von nitriertem Acetophenon mit Natronkalk und Zinkstaub Indigo in Spuren erhalten. Er konnte jedoch bei einer erneuten Anstellung dieses Versuches Indigo nicht wiedererhalten, und erst 1895 gelang dies, als reines o-Nitroacetophenon:

$$C_6H_4(-CO \cdot CH_3)(-NO_2)$$

mit Zinkstaub behandelt wurde.

1875 fand Nencki, daß aus Indol (erhalten bei der Pankreasfäulnis des Eiweißes) durch Behandeln mit Ozon Indigo in Spuren entstehe. Mit dem Jahre 1878 ist mit der Darstellung aus o-Nitrophenylessigsäure → Oxindol → Isatin → Indigo, die erste vollständige Synthese erreicht. 1879 gelangte Claisen vom o-Nitrobenzoylcyanid zur Isatinsäure. Wie v. Baeyer sagt, tauchte der Gedanke, die künstliche Darstellung des Indigos auf eine technische Verwertbarkeit des Verfahrens einzustellen, erst im Jahre 1880 auf. Die ersten Synthesen dieser Art führten auf folgendem Wege zum Ziel:

I. $C_6H_4(-CH{=}CH \cdot COOH)(-NO_2)$ (o-Nitrozimtsäure) $\xrightarrow{(Br_2)}$ $C_6H_4(-CHBr \cdot CHBr \cdot COOH)(-NO_2)$ (o-Nitrodibrom-hydrozimtsäure) $\xrightarrow{\text{Alkali}}$

$C_6H_4(-C{\equiv}C \cdot COOH)(-NO_2)$ (o-Nitrophenyl-propiolsäure) $\xrightarrow{\text{[Kochen[1] mit Alkali]}}$ $C_6H_4<_{NH}^{CO}>CO$ (Isatin) $\xrightarrow{\text{(Alkali u. Reduktionsmittel)}}$ Indigo

II. $C_6H_4(-CH{=}CH \cdot COOH)(-NO_2)$ $\xrightarrow{(+HClO)}$ $C_6H_4(-CH(OH){-}CHCl \cdot COOH)(-NO_2)$ (o-Nitrophenyl-chlormilchsäure)

$\xrightarrow{\text{(Alkali)}}$ $C_6H_4(-CH{-}CH \cdot COOH \text{ (mit O-Brücke)})(-NO_2)$ (o-Nitrophenyl-oxacrylsäure) $\xrightarrow{\text{Erhitzen}}$ Indigo

III. $C_6H_4(-C{\equiv}C \cdot COOH)(-NO_2)$ (o-Nitrophenylpropiolsäure) $\xrightarrow{\text{(Kochen mit Wasser)}}$ $C_6H_4(-C{\equiv}CH)(-NO_2)$ (o-Nitrophenylacetylen)

$\xrightarrow{\text{(als Cu-Verbindung mit Ferricyankali oxydiert)}}$ $C_6H_4(NO_2){-}C{\equiv}C{-}C{\equiv}C{-}C_6H_4(NO_2)$ (Dinitrodiphenyl-butadiin)

$\xrightarrow{\text{(rauchende } H_2SO_4)}$ $C_6H_4{<}CO{-}C{-}C{-}CO{>}C_6H_4$ mit $N{-}O$, $O{-}N$ (Diisatogen) $\xrightarrow{\text{(red.)}}$ Indigo

Die unter I angedeutete Methode ließ sich technisch ausarbeiten. Die Herstellung der Zimtsäure selbst gelang aus Benzalchlorid und

[1]) Diese Umsetzung ist nicht leicht zu deuten.

Natriumacetat, jedoch bei der Nitrierung der Zimtsäure wurde nur der kleinste Teil in o-Nitrozimtsäure verwandelt, der größere in die wertlose p-Nitrozimtsäure. Erst die Nitrierung des Zimtsäureesters lieferte o-Nitro-zimtsäureester in Ausbeuten von 70%. Aber trotz der Durcharbeitung des Verfahrens stellte sich der künstliche Indigo teurer als natürlicher. Immerhin ließ sich die Synthese im „Propiolsäuredruck" ausnutzen, da der Indigodruck mit Indigo selbst zu damaliger Zeit das Geheimnis weniger Zeugdruckereien und ein nur bei langer Erfahrung gelingender Vorgang war. Man nahm deshalb die Umwandlung der Propiolsäure in Indigo auf der Faser vor, nachdem Caro im xanthogensauren Natrium ein passendes Reduktionsmittel gefunden hatte, druckte beide Stoffe auf und vollzog die Reduktion durch Verhängen im feuchtwarmen Raum.

Das Jahr 1882 brachte die Indigosynthese aus o-Nitrobenzaldehyd:

$$C_6H_4(CHO)(NO_2) + \underset{\text{Aceton}}{CH_3COCH_3} \rightarrow C_6H_4(CH(OH)\cdot CH_2\cdot COCH_3)(NO_2) \xrightarrow{\text{(Alkali)}} \text{Indigo}$$

o-Nitrobenzaldehyd — o-Nitrophenyl-milchsäureketon

Hier handelte es sich um die billige Beschaffung von o-Nitrobenzaldehyd. Die unmittelbare Nitrierung des Benzaldehyd liefert neben m-Nitrobenzaldehyd nur geringe Mengen o-Nitrobenzaldehyd. Auch aus Benzylchlorid erhält man beim Nitrieren hauptsächlich p-Nitrobenzylchlorid neben wenig o-Nitrobenzylchlorid.

o-Nitrotoluol (Toluol gibt beim Nitrieren etwa 65% o-Nitrotoluol und 35% p-Nitrotoluol) durch Chlorieren und nachherige Oxydation in o-Nitrobenzaldehyd billig überzuführen, scheiterte an der Schwierigkeit durchgreifender Chlorierung und weiterer Verarbeitung. Auch die unmittelbare Darstellung von o-Nitrobenzaldehyd aus o-Nitrotoluol mit Hilfe von Braunstein und Schwefelsäure gab ungenügende Ausbeuten.

Später fanden die Farbwerke Hoechst eine billige Darstellung des o-Nitrobenzaldehydes wie folgt:

$$C_6H_4(CH_2\cdot Cl)(NO_2) + \underset{\text{Anilinsulfosäure}}{H_2N\cdot C_6H_4\cdot SO_3H} \rightarrow C_6H_4(CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4SO_3H)(NO_2)$$

o-Nitrobenzylchlorid — o-Nitrobenzyl-anilinsulfosäure

$$\xrightarrow{\text{(oxyd.)}} C_6H_4(CH{=}N\cdot C_6H_4SO_3H)(NO_2) \xrightarrow{\text{(Spaltung)}} C_6H_4(CHO)(NO_2) + NH_2\cdot C_6H_4SO_3H$$

o-Nitrobenzyliden-anilinsulfosäure — o-Nitrobenzaldehyd

Aber auch die noch billigere Darstellung von o-Nitrobenzaldehyd aus o-Nitrotoluol durch unmittelbare Oxydation, welche später gefunden wurde, hätte an dem Mißerfolge nichts ändern können. Ruht doch diese Indigosynthese auf dem Toluol als Ausgangsstoff. Da das auf dem Markte vorhandene Toluol mit Rücksicht auf seine anderweitige Verwendung für Indigo gar nicht verfügbar war, so hätte die Beschaffung neuer Mengen aus dem Steinkohlenteer eine Überlastung[1])

[1]) Dies ist ein lehrreiches Beispiel, wie großzügige technische Aufgaben nicht allein von der chemischen Durchführbarkeit, sondern von wirtschaftlichen Gründen abhängig sind.

des Marktes an abfallenden Reinbenzol (etwa der vierfachen Menge) zeitigen müssen. Diese Mengen Benzol, welche ohne Verwendung waren, hätten dem Verfahren von vornherein die Ertragsfähigkeit genommen. Immerhin brachte (1893) die Firma Kalle und Co. das o-Nitrophenylmilchsäureketon als Indigosalz in Form der Bisulfitverbindung zur Erzeugung von Indigo auf der Faser in den Handel. Dieses Verfahren übertrifft den Propiolsäuredruck durch leichtere Anwendungsweise.

Da fand im Jahre 1890 K. Heumann, daß Phenylglycin (Phenylglykokoll) beim Schmelzen mit Alkali Indoxyl und hieraus Indigo gibt:

$$C_6H_5\text{–}NH\cdot CH_2\cdot COOH \text{ (Phenylglycin)} \xrightarrow{\text{(Kalischmelze)}} C_6H_4\begin{matrix} CO \\ NH \end{matrix} CH_2 \rightarrow \text{Indigo}$$

Diese Erfindung wurde von der Badischen Anilin- und Sodafabrik und den Farbwerken Hoechst a. M., gemeinschaftlich erworben. Hier schien es möglich (ausgehend vom Benzol), aus Anilin mit Chloressigsäure Phenylglycin zu erhalten und so eine breite Grundlage für die Massenherstellung zu finden. Aber die bis zum Tode Heumanns (1894) mit ihm gemeinsam und später allein von beiden Werken durchgeführten Arbeiten lehrten, daß die Ausbeute bei der Alkalischmelze an Indigo zu ungenügend war.

Heumann hatte aber gefunden, daß auch die o-Carbonsäure des Phenylglycins:

$$C_6H_4\begin{matrix} \text{–}COOH \\ \text{–}NH\cdot CH_2\cdot COOH \end{matrix}$$

beim Schmelzen mit Alkali Indigo lieferte. Hier war die Ausbeute besser. Die Säure selbst war leicht aus Anthranilsäure und Chloressigsäure zu erhalten, aber die Beschaffung von Anthranilsäure aus o-Nitrotoluol hätte sich wieder auf Toluol als Ausgangsmaterial gestützt.

Endlich bot sich in einem von Hoogewerf und van Dorp (1890) gefundenen Verfahren ein Weg, der von der Phthalsäure zur Anthranilsäure führte und den Hofmannschen Säureamidabbau zum Muster nahm. Aber die übliche Gewinnung von Phthalsäure aus Naphthalin mittels Oxydation durch Chromsäure war noch zu teuer. Im Naphthalin selbst war zwar ein schier unerschöpflicher Rohstoff von damals geringem Werte vorhanden, der zum Teil unverbraucht als Ruß verbrannt oder gar in den Schwerölen als solches belassen wurde. Die Badische Anilin- und Sodafabrik hat ein brauchbares Verfahren in rastloser Tätigkeit ausgearbeitet und zum Großbetrieb ausgebildet.

Die Überführung von Naphthalin in Phthalsäure gelingt nämlich mit Hilfe von Schwefeltrioxyd als Oxydationsmittel unter Zusatz von Katalysatoren[1]) (Quecksilber, gefunden von E. Sapper durch den Zufall des Undichtwerdens einer Quecksilber enthaltenden Thermometerhülse). Die bei der Oxydation entstehende schweflige Säure wird im Kontaktverfahren in Schwefelsäure (R. Knietsch) zurückverwandelt. Phthalsäure wird in Phthalimid übergeführt und dieses mit Chlor

[1]) Auch die unmittelbare Oxydation von Naphthalin mit sauerstoffhaltigen Gasen bei Gegenwart von Katalysatoren ist technisch möglich.

und Natronlauge (unterchlorigsaures Natrium) zu Anthranilsäure abgebaut. Anthranilsäure wird mit Chloressigsäure zur Phenylglycin-o-carbonsäure kondensiert und diese mit Alkali verschmolzen, wobei Indoxylcarbonsäure bzw. Indoxyl entsteht, das beim Durchleiten von Luft in Indigo übergeht:

Naphthalin → Phthalsäure ($C_6H_4(COOH)_2$) → Phthalimid ($C_6H_4(CO)_2NH$)

→ Anthranilsäure ($C_6H_4(COOH)NH_2$) → Phenylglycin-o-carbonsäure ($C_6H_4(COOH)NH \cdot CH_2 \cdot COOH$) → Indoxylcarbonsäure ($C_6H_4 <_{NH}^{C(OH)} > C \cdot COOH$)

oder $C_6H_4 <_{NH}^{CO} > CH \cdot COOH$ → Indigo ($C_6H_4 <_{NH}^{CO} > C{=}C <_{NH}^{CO} > C_6H_4$)

Statt Monochloressigsäure kann Formaldehyd, Natriumbisulfit und Cyankali im Sinne folgender Gleichungen verwandt werden:

$C_6H_4(COONa)NH_2$ + CH_2O (Formaldehyd) + HSO_3Na (Natriumbisulfit) → $C_6H_4(COONa)NH \cdot CH_2 \cdot SO_3Na$ (Methylanthranil-ω-sulfonsaures Natrium)

+ KCN (Cyankali) → $C_6H_4(COONa)NH \cdot CH_2CN$ (ω-Cyanmethyl-anthranilsaures Natrium) →(verseift) $C_6H_4(COONa)NH \cdot CH_2 \cdot COOH$ (Phenylglycin-o-carbonsaures Natrium)

Beide Verfahren sollen etwa gleichwertig sein.

Aber auch die Heumannsche Synthese in ihrer ursprünglichen Gestalt mit Phenylglycin konnte ihre Auferstehung finden, als Dr. Johann Pfleger in der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt in Frankfurt a. M. zeigte, daß durch Verschmelzen des Phenylglycinkaliumsalzes mit Natriumamid bei nur 180—210° die Ausbeute an Indigo zufriedenstellend wird. Diese Darstellungsweise

Benzol → Nitrobenzol ($C_6H_5NO_2$) → Anilin ($C_6H_5NH_2$) → Phenylglycin ($C_6H_5NH \cdot CH_2 \cdot COOH$) → Indigo

wird in den Farbwerken vorm. Meister Lucius und Brüning in Hoechst a. M. ausgeübt. Das Natriumamid NH_2Na kann in der Schmelze aus Natrium unter Einleiten von Ammoniak selbst erzeugt werden.

So steht die technische Indigosynthese heute auf dem Benzol und Naphthalin als Rohstoff und darf als eine der größten Leistungen der deutschen chemischen Industrie gewertet werden. Zweifellos ist das Natriumamidverfahren das billigere, die Wettbewerbsfähigkeit des Verfahrens der B. A. S. F. beruht darauf, daß es zeitlich älter und bei abgeschriebenen Anlagen gut durchgearbeitet ist.

Die Indigosynthese von T. Sandmeyer[1] (Gy) baut sich ebenfalls auf das Anilin auf. Ursprünglich wollte er den unbekannten Aldehyd C_6H_5-NH·CH_2·CHO darstellen und für die Synthese verwenden. Im Verlauf seiner Versuche fand er, daß Chloral, Anilin und salzsaures Hydroxylamin bei Anwesenheit von überschüssigem freien Anilin Iso-nitroso-äthenyl-diphenylamidin liefert:

$$2\,C_6H_5NH_2 + CHO\cdot CCl_3 \rightarrow (C_6H_5NH)_2CH\cdot CCl_3 + NH_2OH$$

(Trichlor-äthenyl-diphenylamin)

$$\rightarrow (OH)\cdot N{:}CH\cdot CCl_3 + 2\,C_6H_5NH_2 \rightarrow \begin{matrix} HO\cdot N \\ H \end{matrix}\!\!>\!C{-}C\!\!<\!\begin{matrix} N\cdot C_6H_5 \\ NH\cdot CH_5 \end{matrix}$$

(Isonitroso-äthenyl-diphenylamidin)

Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf letztere Verbindung bildet sich α-Isatinanilid:

$$C_6H_4\!\begin{matrix} HC{=}N\cdot OH \\ N{=}C\cdot NH\cdot C_6H_5 \end{matrix} \rightarrow C_6H_4\!\begin{matrix} CO \\ N \end{matrix}\!\!>\!C\cdot NH\cdot C_6H_5$$

Wird die erstere Umsetzung in mineralsaurer Lösung vorgenommen und nicht, wie oben, bei einem Überschuß von freiem Anilin, so bildet sich Isonitroso-acetanilid[2]):

$$C_6H_4\!\begin{matrix} H\cdot C{=}N\cdot OH \\ NH{-}CO \end{matrix} \rightarrow C_6H_4\!\begin{matrix} CO \\ NH \end{matrix}\!\!>\!CO$$

Iso-nitroso-acetanilid Isatin

Bei der Kondensation dieser Verbindung mit Schwefelsäure entsteht ebenfalls unter Abspaltung von Ammoniak Isatin.

Diese Wege waren jedoch noch nicht genügend wirtschaftlich, Sandmeyer erkannte aber weiterhin, daß das Isonitroso-äthenyl-diphenyl-amidin sich nur um das Mehr eines Moleküls Wasser von dem Hydrocyan-carbodiphenylimid:

$$\begin{matrix} C_6H_5{-}NH \\ C_6H_5{-}N \end{matrix}\!\!>\!C{-}C\!\!<\!\begin{matrix} H \\ N{-}OH \end{matrix}$$

unterscheidet, welches andererseits durch Anlagerung von Blausäure an das vermittels Entschwefeln des Thiocarbanilids gewonnene Carbodiphenylimid entsteht:

$$2\,C_6H_5\cdot NH_2 + CS_2 \rightarrow \begin{matrix} C_6H_5\cdot NH \\ C_6H_5NH \end{matrix}\!\!>\!CS \xrightarrow[\text{mit HgO}]{\text{Entschwefeln}} \begin{matrix} C_6H_5{-}N \\ C_6H_5{-}N \end{matrix}\!\!>\!C \xrightarrow{+HCN}$$

$$\begin{matrix} C_6H_5{-}NH \\ C_6H_5{-}N \end{matrix}\!\!>\!C{-}C{\equiv}N$$

Mit basischem Bleicarbonat und Kaliumcyanid gelang ihm in einfacher Weise die Entschwefelung des Thiocarbanilids und die gleichzeitige Anlagerung der Blausäure. Da jedoch die erwartete Umwandlung in

[1]) Zeitschrift für Farben und Textilchemie Bd. 2, S. 129. 1903.
[2]) Helvetica chim. acta Bd. 2, S. 234. 1919.

α-Isatin-anilid nicht befriedigend verläuft, wurde in der Einwirkung von Schwefelammonium ein Mittel gefunden, welches das Thioamid:

$S{=}C{-}NH_2$, $C{\cdot}NH{\cdot}C_6H_5$, N → CO, $C{-}NH{\cdot}C_6H_5$, N

Thioamid α-Isatin-anilid

liefert, das mit Schwefelsäure in α-Isatinanilid übergeht. Aus dem α-Isatinanilid kann durch Schwefelwasserstoff Thioisatin erhalten werden, daraus Indigo in fein verteilter, für die Färberei wertvoller Form[1]). Die Synthese wurde in den Anilinfarben- und Extraktfabriken vorm. Joh. Rud. Geigy & Co. in Basel technisch mit einer Tagesleistung von 100 kg 100% Indigo ausgeführt, ist aber zu teuer, dagegen ist die Darstellung von Isatin und Abkömmlingen, wie auch von α-Isatinanilid nach diesen Verfahren (zu Kondensationszwecken für die Darstellung von Küpenfarbstoffen) wertvoll.

Besonderes Interesse verdienen Indigosynthesen aus Indol, weil sie mit Rücksicht auf das Vorkommen des Indols im Steinkohlenteer technisch bedeutsam werden könnten. H. Pauly[2]) hat Indol bei Gegenwart von Natriumbicarbonat und Jod zu Indigo oxydiert. Etwas bessere Ausbeuten erzielt man durch Oxydation der α-Indolcarbonsäure[3]) die leicht aus Indol zu gewinnen ist, mit Ozon. Endlich ist von W. Madelung[4]) eine neue Indigosynthese gefunden worden. Aus Oxal-o-toluid stellt er Diindyl her, das beim Behandeln mit salpetriger Säure Nitrosoverbindungen liefert, die zu Aminen und Iminen reduzierbar sind, welche Indigo liefern:

CH_3, H_3C, NH, CO—CO, NH → CH, CH, C—C, NH, NH

Diindyl

N(OH), N(OH), C, C, C=C, NH, NH → NH_2, NH_2, C, C, C—C, NH, NH →

Dinitrosoverbindung Amin

NH, NH, C, C, C=C, NH, NH → Indigo

Imin

[1]) Vgl. Hans Hagenbach: Nachruf auf T. Sandmeyer: Helvetica chim. acta Bd. 6, S. 172. 1923.
[2]) Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 41, S. 3999. 1908.
[3]) Weißgerber, R.: Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 46, S. 651. 1913.
[4]) Liebigs Ann. f. Chem. Bd. 405, S. 58. 1914.

Eigenschaften. Der künstlich erhaltene Indigo, welcher im Gegensatz zu dem Pflanzenindigo als Indigo (B. A. S. F.) und Indigo (M. L. B.) in den Handel kommt, litt unter dem Nachteil, daß er nicht in der fein verteilten Form vorhanden war wie der Pflanzenindigo und wie es für die Zwecke der Küpenfärberei nötig war. Diesem Übelstand helfen verschiedene sehr wertvolle Methoden ab, auch kann man die Fähigkeit der Löslichkeit des Indigos in Alkali und auch in Schwefelsäure benutzen; beim Zufügen von Wasser zerfallen dann die gebildeten Salze, wobei der Indigo in sehr fein verteilter Form sich abscheidet (Indigo S).

Bei der Reduktion des Indigos entsteht das saure oder neutrale Natriumsalz des Indigweiß:

NH NH
C—C
C(OH) C(OH)

Die auf der Oberfläche der Küpe[1]) sich bildende Haut von Indigo nennt der Färber „Blume".

Die Reduktion kann mittels verschiedener Methoden erfolgen, die älteste ist die sog. Gärungsküpe, bei welcher zuckerhaltige organische Substanzen wohl durch ein von Mikroorganismen geliefertes Enzym in Gärung versetzt werden. Andere Küpen sind Zinkstaubküpen, Eisenvitriolküpen und Sulfitküpen. Zu letzteren gehört die heute mehr und mehr beliebte Hydrosulfitküpe, bei welcher die Reduktion durch Hydrosulfit $Na_2S_2O_4 + 2\,H_2O$ erreicht wird, ein Verfahren, das an Einfachheit alle anderen übertrifft. Mit seiner Hilfe ist auch die Darstellung flüssiger und fester Indigweißpräparate gelungen, welche als Indigo M. L. B. Küpe I und II (20%) (M) und Indigweiß B. A. S. F. oder Indigoküpe B. A. S. F. (B) in den Handel kommen. Küpenschwarz (M) sind Mischungen von Indigo mit Helindonfarbstoffen.

Der Indigo als solcher wird als Teig oder chemisch rein geliefert.

Er findet starke Verwendung im Zeugdruck wie zum Färben von Wolle und Baumwolle, der Ansatz der Küpen für beide Fasern ist mit Rücksicht auf die Empfindlichkeit der Wolle gegen Alkali ein verschiedener. Bei der Zurückverwandlung des die Faser durchdringenden Indigweiß in unlöslichen Indigo geht offenbar eine Verbindung mit der Faser vor sich. Über die Vorgänge in der Indigoküpe geben die Arbeiten von A. Binz[2]) Aufschluß, wonach der Vorgang auf keiner Wasserstoffzufuhr, sondern auf Sauerstoffabgabe seitens eines Indigoalkalisalzes beruhen soll.

Die Echtheit des Indigo gegen Licht, Luft und Alkali ist groß, die Reib- und Chlorechtheit jedoch gering. Die deutsche Ausfuhr betrug vor dem Kriege etwa 8 Mill. kg.

---

[1]) Zusammenstellung von Methoden für Färberei und Druckerei in dem Werke: Indigo rein B. A. S. F.

[2]) Vgl. den zusammenfassenden Abschnitt „Die Küpenfärberei" im Ergänzungswerk zu Muspratts Chemie.

Die Preise waren:

1895 Mk.	15—16	für 1 kg 100% Farbstoff
1901 „	11—12½	
1902 „	10	
1903 „	8½—9	
1904 „	6½—7½	

Die Preissenkung um das Jahr 1904 zeigt den Kampf zwischen Indigo (B. A. S. F.) und Indigo (M. L. B.), dem eine Übereinkunft ein Ende machte.

Substitutionsprodukte des Indigo. Die Bezeichnung der Substituenten geschieht nach folgendem Schema:

```
        3              3'
   4  ,CO\   2   2' ,CO\   4'
 5 /\/    \  |   | /    \/\ 5'
  |  |     C====C       |  |
 6 \/\    /        \    /\/ 6'
   7  `NH/          \NH'  7'
        1              1'
```

Der Einfluß der Substituenten im Benzolkern läßt gewisse Regelmäßigkeiten erkennen. Die Methylgruppe in Stellung 7 führt zu grünstichigeren Färbungen, ebenso der Eintritt von Halogen in 5- und 7-Stellung. Die Wirkung der Stellung 4 scheint schwächer zu sein, die von 6 führt zur Farberhöhung (Purpur der Alten).

Was die Sulfosäuren betrifft, so entstehen je nach Stärke und Dauer der Einwirkung mehr oder weniger hoch sulfierte Produkte.

Indigodisulfosaures Natrium (5-5′-Indigo-disulfosäure), wird durch Behandeln von Indigo mit konz. Schwefelsäure erhalten und wurde früher sehr stark als Indigocarmin, Indigoextrakt, Sächsischblau zum Färben von Wolle als Säurefarbstoff verwandt, ist aber seiner geringen Lichtechtheit wegen heute durch andere Farbstoffe verdrängt.

Indigo M. L. B. *T* (M) oder Indigo rein B. A. S. F. *G* (B) ist der 7-7′-Dimethylindigo, welcher aus o-Toluidin erhältlich ist. Er ist etwas chlorechter und färbt grünstichiger. *N*-*N*′-Dimethylindigo:

```
   /\  ,CO\          ,CO\  /\
  |  |/    \        /    \|  |
  |  |      C====C        |  |
   \/\     /        \     /\/
       `N/            \N'
        |              |
       CH3            CH3
```

ist aus *N*′-Methyl-phenyl-glycincarbonsäure dargestellt worden und ausgesprochen basisch, leicht löslich und von rein grünem Farbton.

Naphthalin-indigo sind aus α- und β-Naphthylamin, vermittels der Heumannschen Synthese erhältlich, sie färben blaugrün bzw. grün. Ihr Dampf ist violett bzw. blau, während Indigodampf rotviolett ist; eine technische Anwendung hat nur ein Bromderivat gefunden.

Auch Oxyderivate[1]) des Indigos sind bekannt. Ein wesentlicher Fortschritt ist durch die Darstellung höher halogenierter Indigo-Abkömmlinge erzielt worden. Obwohl die Tatsache, daß sich Indigo halogenieren läßt, schon längere Zeit bekannt ist, darf es als das Verdienst von

[1]) Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 47, S. 3040. 1914.

G. Engi[1]) (G) bezeichnet werden, die technische Bedeutung dieser Farbstoffe erkannt und das Verfahren der Bromierung in Nitrobenzollösung angegeben zu haben. Die Methode ließ sich auf alle indigoiden Farbstoffe übertragen und ist im allgemeinen ein wertvolles Hilfsmittel, die Farbtöne leuchtender, reiner, und die Färbungen chlorechter zu gestalten. Allerdings leidet manchmal, namentlich bei Thioindigoabkömmlingen, die Verwandtschaft zur Faser schrittweise mit der Anzahl der Halogenatome. Die Einführung von Halogen in Indigo gelingt ferner durch Einwirkung z. B. von Brom auf Indigo in Lösung bzw. Suspension mit Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelsäure und Chlorsulfonsäure (die letzteren unter starker Kühlung, mit Rücksicht auf die Gefahr der Sulfierung) wie endlich Chlorbenzol, die unmittelbare Erzeugung aus Halogenphenylglycinen mit Natriumamid dagegen nicht. Andererseits ist es der B. A. S. F. gelungen, die Kondensation von Halogenphenylglycin-o-carbonsäure außer mit Essigsäureanhydrid auch mit Natriumamid in Toluollösung zu bewirken.

Indigo M. L. B. *R* (M) oder Indigo B. A. S. F. *R* (B) ist eine Mischung von Indigo, 5-Bromindigo und 5-5′-Dibromindigo und färbt rotstichig blau.

Helindonblau B B (M), Indigo 2 B (M) oder Indigo rein R B, R B N (B) enthält 5-5′-Dibromindigo.

6-6′-Dibromindigo ist der Purpur der Alten, der Farbstoff aus der Meeresschnecke Mulex brandaris, welcher von Friedländer[2]) synthetisch dargestellt und mit dem Schneckenfarbstoff als identisch befunden wurde. Er zeigt rotstichig violetten Ton. Beachtenswert ist die Tatsache, daß diese Meeresschnecken das Brom des Meerwassers zum Aufbau solcher organischer Verbindungen benützen; es zeigt sich ferner, daß die Färbung, welche im Altertum so überaus geschätzt war, mit der Farbenpracht der neuzeitlichen Teerfarbstoffe nach unseren Begriffen keinen Vergleich aushalten kann.

Cibablau 2 B (G), Indigo 4 B (M), Brillantindigo 4 B (B) ist 5-7-5′-7′-Tetrabromindigo.

Cibablau G (G), Indigo 5 B (M) und Indigo 6 B (M) sind höher bromierte Abkömmlinge.

Brillantindigo 4 G (B) ist der 4-5-Dichlor-4′-5′-dibromindigo, es ist die grünstichigste Indigomarke.

Oktochlorindigo ist von der Tetrachlorphthalsäure ausgehend erhalten worden, färbt blauviolett, ist aber als Leukoverbindung sehr schwer löslich. 4-4′-Dimethyl-5-5′-dichlorindigo ist dagegen wieder rotviolett. Bromierte β-Naphthindigos sind Cibagrün (G) (Dibrom-β-naphthindigo) und Helindongrün G (M). Alle halogenierten Farbstoffe zeigen bessere Chlorechtheit als die halogenfreien.

Der einfach bromierte Indigo wird hauptsächlich zum Färben der Wolle, die höheren Bromierungsprodukte werden in der Baumwollfärberei benutzt, sie liefern sehr echte und klare Töne.

---

[1]) Chemiker-Zeit. 1908, S. 1178.

[2]) Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 42, S. 765. 1909; Verhandl. d. Ges. dtsch. Naturforsch. u. Ärzte 1909. Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 55, S. 1655. 1922.

Bei Abwesenheit von Wasser läßt sich Indigo auch zu Dinitro-indigo ohne Oxydation nitrieren. In der Küpe tritt Reduktion ein, und man erhält 6-6′-Diamino-indigo, der Baumwolle blaugrün anfärbt. Beim Bromieren entsteht 6-6′-Diamino-5-7-5′-7′-tetrabromindigo (Cibabraun R (G), welches Baumwolle echtbraun anfärbt. Diamino-indigo, der auch vom Nitrotoluidin ausgehend erhalten werden kann, läßt sich diazotieren und in 6-6′-Dijodindigo[1]) überführen.

Bei der Einwirkung von Benzoylchlorid und Phenylessigsäure-chlorid auf Indigo erhielt G. Engi[2]) gelbe bzw. rote Farbstoffe, die als Indigogelb 3 G, Cibagelb G (Dibromabkömmling des Indigogelb 3 G) und 5 R bzw. Lackrot Ciba B usw. (G) im Handel sind.

Cibagelb 3 G entsteht durch Erhitzen von Indigo mit Benzoylchlorid bei Gegenwart von Kupferpulver, Engi schreibt dem Farbstoff die Formel:

```
     CO       CO
   /    \    /   \
 C6H4    C==C    C6H4
   \    /    \   /
     N          N
     |__  C  ___|
         / \
        H   C6H5
```

zu, es könnte aber auch nach den färberischen Eigenschaften eine Konstitution mit Anthrachinonringen in Frage kommen. Die aus Indigofarbstoffen und Phenylessigsäure-chlorid gewonnenen Farbstoffe haben keine Küpenfarbstoff-Eigenschaften mehr, die Konstitution des roten aus β-Naphthindigo entstehenden Produktes wird von Engi folgendermaßen zu deuten versucht:

```
        OC ----------- C—C6H5
        |              ||
        N              C
      /   \          /   \
 H6C10     C====C         C10H6
      \   /          \   /
        C              N
        ||             |
 H5C6—  C ----------- CO
```

2. Thioindigo und Abkömmlinge.

Die einzigartige Stellung des Indigos hat sich bis zum Jahre 1906 erhalten, wo P. Friedländer den Ersatz der Iminogruppen im Indigomolekül durch Schwefel vornahm und zu einem neuen Farbstoff von roter Farbe kam, welcher den nicht eindeutigen Namen „Thioindigo“ erhielt. Seine Konstitution ist aus der Darstellung als ein Bis-thionaphthen-2-2′-indigo:

```
     CO        CO
   /    \     /   \
 C6H4    C==C     C6H4
   \    /     \   /
     S          S
```

erwiesen.

---

[1]) Auch ein Dicyanindigo ist dargestellt worden: Reich, S. u. Fr. Lenz: Helvetica chim. acta Bd. 3, S. 144. 1919; Chem. Zentralbl. 1920, I, 649.

[2]) Zeitschr. f. angew. Chemie Bd. 27, S. 144. 1913; Chem. Zentralbl. 1914, I, 1667.

Bei dem Ausbau der Gruppe wie ihrer wissenschaftlichen Deutung war die beim Indigo geleistete Arbeit wertvoll. Sinngemäß konnten die dort gemachten Erfahrungen übernommen und insbesondere die Darstellungsmethoden angepaßt werden. Auch die bei der Durchforschung des Indigogebietes erhaltenen Abbau- und Aufbauprodukte finden sich hier wieder, so z. B. das dem Isatin entsprechende Thionaphthenchinon:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\S\end{matrix}\right\rangle CO$$

und das Oxythionaphthen (Thioindoxyl):

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\S\end{matrix}\right\rangle CH_2 \rightleftarrows C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(OH)\\S\end{matrix}\right\rangle CH$$

Als Muttersubstanz ist das Thionaphthen (Benzothiophen):

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH\\S\end{matrix}\right\rangle CH$$

erwähnenswert, das sich im Steinkohlenteer findet. Die Methoden der Darstellung gliedern sich in solche, welche von Arylthioglykol-o-carbonsäuren ausgehen, z. B.:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}COOH\\S\cdot CH_2\cdot COOH\end{matrix}\right.$$

und in andere, welche Arylthioglykolsäuren z. B.:

$$C_6H_5-S-CH_2-COOH$$

zur Grundlage haben.

a) Methoden mit Hilfe von Aryl-thioglykol-o-dicarbon-säuren.

Diese Säuren sind darstellbar z. B. durch Behandeln diazotierter Anthranilsäure mit xanthogensauren Salzen, Verseifung und weitere Einwirkung von Chloressigsäure:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}COOH\\N_2Cl\end{matrix}\right. + SC\left\langle\begin{matrix}OC_2H_5\\SK\end{matrix}\right. \rightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix}COOH\\S\cdot C\cdot OC_2H_5\end{matrix}\right. \rightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix}COOH\\SH\end{matrix}\right.$$

$$+ Cl\cdot CH_2\cdot COOH \rightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix}COOH\\S\cdot CH_2\cdot COOH\end{matrix}\right.$$

ferner durch Behandeln diazotierter Anthranilsäuren mit Schwefel-

natrium, Reduktion der entstandenen Dithiosalicylsäure zu Thiosalicylsäure, z. B.:

COOH HOOC — S—S → COOH, SH

und Einwirkung von Chloressigsäure wie oben, endlich durch Einwirkung von Thioglykolsäure ($SH \cdot CH_2 \cdot COOH$) auf diazotierte Anthranilsäuren.

Die Überführung der Phenyl-thioglykol-o-carbonsäuren in Thioindigoabkömmlinge kann durch Schmelzen mit Alkali, Behandeln mit Essigsäureanhydrid, Nitrobenzol oder sauren Kondensationsmitteln und nachfolgender Oxydation geschehen, z. B.:

COOH, $S \cdot CH_2 \cdot COOH$ → C(OH), $C \cdot COOH$, S oder CO, $CH \cdot COOH$, S

3-Oxythionaphten-2-carbonsäure

→ CO, C=C, CO, S, S

Eine weitere Methode geht von o-Cyanphenylglykolsäuren aus, z. B.:

CN, $S \cdot CH_2 \cdot COOH$ → C(NH_2), $C \cdot COOH$, S → (Hydrolyse usf.) C(OH), CH, S → Thioindigo.

Ferner ist die Darstellung aus dem Kondensationsprodukt von Dichloräthylen mit Thiosalicylsäure möglich:

COOH, SH + $Cl \cdot CH{=}CH \cdot Cl$ + COOH, SH →
(Dichloräthylen)

COOH HOOC, S—CH=CH—S → (Chlorsulfonsäure) Thioindigo.

b) Methoden mit Hilfe von Aryl-thioglykolsäuren.

Die Phenylthioglykolsäuren sind erhältlich aus Mercaptanen mit Chloressigsäure. Die Mercaptane selbst sind nach den üblichen Methoden (Reduktion von Sulfochloriden, Xanthogenateinwirkung auf diazotierte Amine usf.) zu gewinnen, z. B.:

SO_2Cl → SH → $S \cdot CH_2 \cdot COOH$ → C(OH), CH, S → Thioindigo.

Eine allgemeine Darstellungsweise besteht ferner in der Einwirkung von Schwefelchlorür auf aromatische Amine [R. Herz[1])]. Es werden so (unter Kernchlorierung bei unbesetzter p-Stellung) Verbindungen der wahrscheinlichen Formel:

N
S·Cl
X S

erhalten, welche sich mit Wasser und unter nachfolgender Behandlung mit Alkalien und endlich mit Chloressigsäure, wie folgt, umsetzen:

N ; S·OH ; X ; S → NH_2 ; X ; SH → + Cl·CH·COOH → NH_2 ; X ; $S·CH_2·COOH$

(Abspaltung von HCl)
(Aufnahme von OH)

Durch Cyanidierung und folgende Verseifung kann an Stelle der Aminogruppe die Carboxylgruppe eingeführt werden, so daß auch hier Arylthio-glykol-o-carbonsäuren zu erhalten sind. Der Ringschluß erfolgt in dieser Gruppe allgemein am besten durch Chlorsulfonsäure oder Oleum. Bei niederer Temperatur beobachtet man die Bildung der Oxythionaphthene, bei höherer daneben unmittelbare Farbstoffbildung unter Oxydation. Bei gewissen Verbindungen tritt leicht unerwünschte Sulfierung ein. Die Einwirkung von Alkalien auf die Farbstoffe führt zur Spaltung, ähnlich wie beim Indigo, z. B. für Thioindigoscharlach R.:

NH ; CO ; C=C ; CO ; S → CHO ; C ; C·OH ; NH + HOOC– ; HS–

Thioindigoscharlach R — Oxindolaldehyd — Thiosalicylsäure

Farbe und Konstitution. Während beim Indigo die Substitution und die Stellung der Substituenten zum Stickstoffatom nur verhältnismäßig geringere Verschiebung der Farbe verursacht, können in der Thioindigogruppe durch Eintritt von Substituenten in die Benzolreste bedeutende Änderungen erzielt werden. Substitution in m-Stellung (6) zum Schwefelatom verschiebt bis zum Orange, in p-Stellung (5) zum Schwefelatom nach der blauen Seite des Spektrums. Die Stellungen 4 und 7, welche von geringerer technischer Bedeutung sind, sollen ähnlich wie die m-Stellung wirken:

3 CO ; 3′ CO ; 4, 5, 6, 7 ; C=C (2, 2′) ; 4′, 5′, 6′, 7′ ; S (1) ; S (1′)

Es sind daher Farbstoffe von orangerotem, braunem, scharlachrotem, blaurotem, blauviolettem, blauem und grünschwarzem Ton dar-

[1]) z. B. D. R. P. 360 690, 364 822, 367 346 (C).

stellbar. Nur rein gelbe Farbstoffe scheinen bis heute nicht erhalten worden zu sein. Die verblüffende Wirkung der einzelnen Substituenten ist an folgenden Beispielen zu sehen:

H_5C_2O— … CO, C=C, S … —OC_2H_5
orange

H_5C_2O— … CO, C=C, S … —OC_2H_5
blau

H_5C_2S— … CO, C=C, S … —SC_2H_5
rot

H_5C_2S— … CO, C=C, S … —SC_2H_5
grünschwarz

H_2N— … CO, C=C, S … —NH_2
gelbbraun

H_2N— … CO, C=C, S … —NH_2
grünlich-blaugrau

NH_2 … CO, C=C, S … NH_2
blaugrün

CH_3, Cl— … CO, C=C, S … CH_3, —Cl
rosa

Cl— … CO, C=C, S … —Cl, CH_3 … CH_3
rotviolett

Die Loslösung der Benzolkerne von der chromophoren Gruppe an einer Stelle kann, wie P. Friedländer[1]) beim Bis-5-phenyl-2-thiophenindigo:

HC(CO)—C=C—(CO)CH
$H_5C_6 \cdot C$—S S—$C \cdot C_6H_5$

gezeigt hat, nur eine geringe Veränderung in dem Farbton bringen (etwas gelbstichiger), hebt aber die Verwandtschaft zur Baumwollfaser vollkommen auf.

Ferner ist auch die Frage, inwieweit das Zwischenschieben von Methin-(CH-)Gruppen die Eigenschaft als Farbstoffe beeinflussen kann, beantwortet worden. Verbindungen wie:

CO … C:CH·CH:C … CO
NH (oder S) NH (oder S)

sind noch Küpenfarbstoffe, die sich mehr in der Echtheit, weniger in dem Farbton von Indigo und Thioindigo unterscheiden.

1) Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 45, S. 3389. 1912.

Bei der weiter gewonnenen Verbindung:

CO CO
C:CH·CH:CH·CH:C
S S

ist die Beständigkeit des Moleküls weitaus geringer, der Farbton wenig (überraschenderweise nach gelb) verschoben. Die Einschiebung von Phenylgruppen, wie in

CO CO
C:CH—⟨ ⟩—CH:C
S S

erwirkt wieder größere Festigkeit. Somit bietet sich in dieser Richtung für die Technik kein Fortschritt. Die Zwischenschiebung von Methylengruppen zwischen den aromatischen Kern und die Carbonyl- bzw. Imino- oder Schwefelgruppe bewirkt die Aufhebung der Farbstoffeigenschaften.

Die Bedeutung der Farbstoffe ist eine große; unzählige Farbstoffe sind hergestellt worden. Auch hier ist Halogenierung möglich und vorteilhaft, entweder durch Aufbau aus halogenierten Verbindungen oder nachträgliche Halogenierung (G. Engi). Die Verküpung gelingt bei gering bemessenem Zusatz von Alkali, so daß die Anwendung für Wolle, im Gegensatz zu den Anthrachinon-Küpenfarbstoffen möglich ist. Hervorzuheben ist ferner die ganz außerordentliche Licht-, Wasch- und Chlorechtheit der meisten Thioindigo-Abkömmlinge, worin diese Farbstoffe den Indigo und seine unmittelbaren Abkömmlinge weit übertreffen.

Einzelne Farbstoffe: Thioindigorot B (K), Helindonrot BB (M), Anthrarot (B) ist der Thioindigo selbst, der Wolle und Baumwolle blaustichig rot anfärbt und schon in Licht- und Chlorechtheit den Indigo übertrifft.

Helindonorange R (M) oder Thioindigo-orange R (K) ist 6-6′-Diäthyl-bis-thioindigo, Helindonorange D (M) Dibrom-6-6′-diaminothioindigo, Cibarosa BG (G) (6-6′-Dichlorthioindigo), Helindonrosa BN (M) oder Thioindigorosa (K) wohl 4-4′-Dibrom-6-6′-dimethyl-thioindigo (K. Schirmacher).

Helindonrot B (M) oder Thioindigorot BG (K) ist ein Dichlorthioindigo, Helindonscharlach J (M) oder Thioindigoscharlach J (K) dagegen 5-5′-Diäthylmercapto-thioindigo und Helindonechtscharlach R (M) der Dibrom-6-6′-diäthoxy-thioindigo.

Helindongrau 2B (M) ist 7-7′-Diamino-thioindigo, Cibabordeaux B (G) der 5-5′-Dibrom-thioindigo, endlich Helindonviolett BB (M) oder Thioindigoviolett 2B (K) ein 5-5′-Dichlor-4-4′-dimethyl-7-7′-dimethoxy-thioindigo. Unsubstituierte Naphthalin-thioindigos sind braun- bzw. grünlichblau. Für blaue, grünlichblaue, blauschwarze und braune Töne sind in der Literatur Farbstoffnamen mit Angabe der Konstitution nicht verzeichnet, es wird daher auf die Tabellenwerke verwiesen.

Anhang. Oxindigo oder 2-2′-Biscumaronindigo:

ist zuerst von K. Fries[1]) aus der Verbindung:

$C:N—C_6H_4—N(CH_3)_2$

dargestellt worden. Er ist sowohl fest als auch in Lösung citronengelb und gegen Alkalien sehr unbeständig.

Thionylindigo wurde von M. Claasz gewonnen:

o-Aminothiophenol Benzthiazolin

Er ist ein dunkelblaues Pulver und läßt sich zu einer braungelben Küpenlösung reduzieren.

Selenindigo:

welcher von R. Lesser[2]) auf dem Thioindigo entsprechende Weise dargestellt wurde, ist ein violettrotes Pulver, das eine gelbe Küpe gibt und Baumwolle und Wolle in violettroten Tönen anfärbt, die blaustichiger sind wie Thioindigo. Er besitzt keine Vorzüge vor letzterem und ist vor allem als Farbstoff zu teuer.

3. Andere indigoide Farbstoffe.

Die Darstellung dieser Farbstoffe, welche aus zwei verschiedenen Bruchstücken bestehen, erfolgt durch Kondensation zweier solcher. Dabei können symmetrische, z. B.:

Indigoform

oder unsymmetrische Farbstoffe, z. B.:

Indirubinform

[1]) Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 44, S. 124. 1911; dort auch die Literaturzusammenstellung.

[2]) Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 45, S. 1835. 1912; Bd. 46, S. 2640. 1913.

entstehen, endlich noch solche aus ganz ungleichmäßigen Resten, z. B.:

C(OH) CH CH CH → tautomer geschrieben → CO CH_2 CH CH + $C_6H_5 \cdot N=C$ CO NH →

α-Naphthol

CO C=C CH CO NH

Demnach muß das eine Bruchstück eine reaktionsfähige Carbonylgruppe enthalten, welche von α- bzw. o-Diketonen als Isatinen, β-Naphthochinonen, Acenaphthenchinonen, Phenanthrenchinonen oder cyclischen α-Ketohalogenverbindungen, Anilinoketonen und Alkyloxyketonen gestellt wird. Insbesondere ist die Verwendung der durch die Sandmeyersche Synthese leicht zugänglichen α-substituierten Isatinabkömmlinge, z. B.:

CO $C=N \cdot C_6H_5$ NH

von wesentlicher Bedeutung gewesen (G. Engi). Hier liegt auch die Möglichkeit, um zur „Indigoform" oder zur Indirubinform zu kondensieren, weil Isatin im Gegensatz zu α-Isatinabkömmlingen mit seiner β-ständigen Ketogruppe in Kondensation tritt.

Das zweite Bruchstück muß eine reaktionsfähige Methylengruppe [CH_2—OH bzw. CH = C(OH)] besitzen, welche von Indoxylen, Oxythionaphthenen, Diketo-hydrindenen, Naphtholen, α-Anthrolen usf. gestellt werden kann.

a) Indigoide Farbstoffe mit zwei Indolresten.

In diese Gruppe gehört der **3 - 3′** - Bisindolindigo:

C=C NH CO OC NH

welcher durch Kondensation von Oxindol mit Isatin entsteht.

Das Indirubin:

NH C=C CO NH CO

welches auch als Begleiter des Indigos in der Pflanze wie auch bei der synthetischen Darstellung aufgefunden wurde, ist als Farbstoff wertlos, es gibt rotviolette Färbungen. Dagegen ist das Tetrabromindirubin (G. Engi) als Cibaheliotrop (G) im Handel.

b) Indigoide Farbstoffe mit zwei Thionaphthenresten.

Dem Indirubin entsprechende Farbstoffe sind offenbar nicht im Handel. Über die Farbe und Konstitution wäre zu sagen, daß mit der durch die Unsymmetrie vergrößerten Mannigfaltigkeit sehr wechselnde Töne erhalten werden, bei welchen bisher die Aufstellung von Gesetzmäßigkeiten nicht gelang.

c) Indigoide Farbstoffe mit einem Indol- und einem Thionaphthenrest.

Auch hier sind symmetrische und unsymmetrische Vertreter in großer Zahl bekannt. Der Farbton soll im wesentlichen durch den stickstoffhaltigen Anteil bestimmt werden und liegt mit Ausnahme der „Indirubinform“ nach der blauen Seite des Spektrums. Ein Beispiel für die Indirubinform ist der Thionaphthen-2′-indol-3-indigo aus Oxythionaphthen und Isatin [Thioindigoscharlach R (K)] (K. Albrecht):

ferner Cibarot G (Dibrom-2′-thionaphthen-3-indolindigo) oder Thioindigoscharlach G (K). Der Farbstoff:

ist dagegen ein symmetrischer Vertreter (Indol-2′-thionaphthen-2-indigo), das Kondensationsprodukt aus Isatinanilid bzw. α-Thioisatin und Oxythionaphthen. Bromierte Abkömmlinge dieses sind als Cibaviolett B und 3 B (G) und Thioindigoviolett K (K) im Handel zu finden, hierher gehört auch Cibagrau G (G).

d) Indigoide Farbstoffe mit einem Indol- oder Thionaphthenrest und einer beliebigen Komponente.

Als zweite Komponente dient eine Schar von Verbindungen wie Naphthole, Oxy-anthranole, Acenyphthenchinone, Phenanthrenchinone, Indanone usf. Es sind wertvolle Farbstoffe darunter, deren Vermehrungsmöglichkeit ganz unbegrenzt ist.

Phenanthrenchinon liefert violettbraune Farbstoffe, die technisch kein Interesse besitzen.

Alizarinindigo G (By) ist 2-Anthracen-2′-indol-dibromindigo, entstanden durch Kondensation von 5-7-Dibromisation mit α-Anthrol:

der Farbstoff färbt chlorecht blau.

Alizarinindigo 3 R (By) ist das Bromierungsprodukt von 2-Naphthalin-2′-indolindigo:

Helindonblau 3 G N (M) setzt sich aus 1-Oxyanthron und α-Isatin-anilid zusammen.

Das Kondensationsprodukt[1]) von 3-Oxythionaphthen mit Acenaphthenchinon:

ist als Cibascharlach G (G), Thioindigoscharlach 2 G (K) und Helindonechtscharlach C (M) im Handel und gibt scharlachrote Töne von hervorragender Echtheit. Durch Bromieren entsteht das Cibarot R [4- oder 5-Bromacenaphthen-2′-thionaphthen-indigo[2])]. Ferner ist erwähnenswert Cibaorange G (G) (Tribromderivat des Amino-acenaphthen-thionaphthenindigos).

Mit β-Naphthochinon (wobei ein Molekül β-Naphthochinon reduziert wird) und Oxythionaphthen läßt sich ein Farbstoff mit freier Hydroxylgruppe erhalten, welch letztere unschädlich gemacht werden muß; auf diese Weise sind violette bis schwarzblaue Farbstoffe erhältlich:

Man kann ferner durch Verwendung von p-Azofarbstoffen des α-Naphthols mit freier o-Stellung und Oxythionaphthen unter gleichzeitiger Abspaltung von Anilinsulfosäure blau- bis grünschwarze Farbstoffe erhalten, z. B.:

Endlich lassen sich aromatische, nicht am Stickstoff substituierte Verbindungen mit saurem Charakter des Wasserstoffatoms z. B. Carb-

---

[1]) Grob, A.: Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 41, S. 3331. 1908.

[2]) Mayer, F. u. H. Schönfelder: Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 55, S. 2972. 1922. Konstitutionsermittlung durch Abbau.

azol mit Isatinhalogeniden zusammenschließen:

[Formel: Carbazol (—NH—) + Isatinchlorid (Cl·C, CO, N) → Kondensationsprodukt (—N=, =C, CO, NH)]

Schlußbetrachtung. Mit der Auffindung so vieler dem Indigo gleich oder ähnlich gebauter Farbstoffe ist die Sonderstellung, welche er als der „König der Farbstoffe" hatte, verloren gegangen. Die aus ihm darstellbaren Substitutionsprodukte sind erschöpft, es ist aber sicher, daß die Methoden zur Darstellung neuer indigoider Küpenfarbstoffe so leistungsfähig sind, daß sie noch vielfache Mannigfaltigkeit gestatten.

Der technische Erfolg ist wie in allen Gebieten in dem Preis begrenzt und in dieser Gruppe noch besonders von der Möglichkeit der Übertragung der Synthesen vom Laboratorium in den Betrieb abhängig. In dem Maße, als sich diese Bedingungen erfüllen, wird diesen durch Echtheit, Ansehen, Schönheit und hervorragende Färbeeigenschaften ausgezeichneten Farbstoffen, welche schon jetzt in erfolgreichem Wettbewerb mit anderen Farbstoffklassen stehen, ein immer größeres Anwendungsgebiet zufallen.

Farbstoffe aus dem Pflanzen- und Tierreich.

Die hier besprochenen Farbstoffe umfassen die in der Überschrift gekennzeichneten, insofern ihre Konstitution einigermaßen enträtselt ist und sie nicht wie Indigo, Krapp und Purpur zweckmäßig bei ihren chemischen Verwandten angeführt wurden. Die Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution sind die gleichen wie in den anderen Gruppen, wenn auch die Erklärung bei so verwickelten Gebilden wie Chlorophyll und Hämin nicht so durchsichtig ist. Über die Vorgänge, wie der tierische Organismus bzw. die Pflanze diese Verbindungen bildet, herrschen nur unklare Vermutungen.

Xanthon- und Flavonfarbstoffe und verwandte Farbstoffe.

Diese Farbstoffe leiten sich von einer mit dem Namen Chromon[1]) belegten Verbindung ab:

[Formel: Chromon — Benzolring (5, 6, 7, 8) mit O (1), CH (2), CH (3), CO (4)]

Dieses selbst kann als ein Abkömmling des γ-Pyrons:

$$\begin{array}{ccc} & O & \\ HC & & CH \\ \| & & \| \\ HC & & CH \\ & CO & \end{array}$$

aufgefaßt werden.

---

[1]) Simonis: Die Chromone; über Bezifferung vgl. dort S. 5.

Das Chromon ist von Ruhemann[1]) dargestellt worden; er erhielt aus Phenoxyfumarsäure beim Stehen mit konz. Schwefelsäure Chromoncarbonsäure und aus dieser durch Destillation Chromon:

$$C_6H_5-O-C(COOH)=CH-COOH \rightarrow C_6H_4\langle{}^{O-C\cdot COOH}_{CO-CH}\rangle \rightarrow C_6H_4\langle{}^{O-CH}_{CO-CH}\rangle$$

Allgemein lassen sich zur Herstellung von Chromonabkömmlingen außer der eben angeführten Synthese aus Abkömmlingen der Phenoxyacrylsäure:

$$C_6H_5-O-CH{=}CH-COOH$$

auch noch Verbindungen von der Konstitution:

$$C_6H_4\langle{}^{OH}_{CO-CH_2-CO\cdot R}$$

zu einer Synthese verwenden, welche von v. Kostanecki[2]), dessen Lebensarbeit die Bearbeitung der natürlichen, vom Chromon sich ableitenden Flavonfarbstoffe (Derivate des 2-Phenylchromons) war, aufgefunden wurde.

Endlich können Chromonderivate aus Phenol und alkylierten Acetessigestern gewonnen werden, z. B.:

$$C_6H_5-OH + RO\cdot CO\cdot C\cdot R{=}C\cdot R\cdot OH \rightarrow C_6H_4\langle{}^{CO-C\cdot R}_{O-C\cdot R}$$

Das Chromon ist an sich farblos, Farbigkeit wird erst erzielt, wenn Benzolreste im Pyronring substituiert oder angegliedert werden und gleichzeitig auxochrome Gruppen (Hydroxyle) eintreten. Man erhält dann Verbindungen des Grundstoffes Flavon:

$$C_6H_4\langle{}^{O-C-C_6H_5}_{CO-CH}$$

Flavon (Positionen: ① O, ② C, ③ CH, ④ CO; Benzolring 5–8; Phenylring 1′–6′)

$$C_6H_4\langle{}^{O}_{CO}\rangle C_6H_4$$

Xanthon

$$C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle C_6H_4$$

Anthrachinon

dessen bemerkenswerte Ähnlichkeit mit Xanthon und Anthrachinon auffallend ist.

In den Flavonabkömmlingen ist als wirksame chromophore Gruppe CO·C:C vorhanden, ihre Kraft ist eine verhältnismäßig geringe. Sie

---

[1]) Journ. of the chem. soc. (London) Bd. 77, S. 1185. 1900.

[2]) v. Kostanecki: Conférence v. 2. V. 1903. Bl. (3) Bd. 29, S. XXVII. 1903. Zusammenstellung der Arbeiten St. v. Kostanecki: Lebensbild von Tambor: Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 45, S. 1701. 1912.

führt in den Oxyflavonen zu gelben Farbstoffen, während in den Oxychalkonen mit der Gruppierung:

$$>CO \cdot CH:CH<$$

rotgelbe Farbstoffe[1]) vorliegen. Auch in den Halochromie-Erscheinungen erweisen sich die letzteren als stärker.

Endlich scheint die Gruppe:

$$-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\underset{\underset{OH}{|}}{C}<$$

in den Oxyflavonen im Sinne der Wernerschen Auffassung die beizenziehende Kraft zu vermitteln. Es ist dabei möglich, daß CO:OH in (1:2) oder (1:8)-Stellung steht. Hydroxyle in 2'- und 4'-Stellung unterstützen die Wirkung.

Für das Xanthon[2]) gelten die gleichen Grundsätze wie für das Alizarin, mit dem es wesensverwandt ist.

In der Färberei haben eine Anzahl dieser Farbstoffe meist in Form von Extrakten aus Rinden usf. früher eine bedeutende Rolle gespielt, in der Neuzeit hat die Verwendung stark nachgelassen.

In engem Zusammenhang mit den Flavonen stehen die blauen und roten Blütenfarbstoffe, wie auch die Farbstoffe des Rot- und Blauholzes, Brasilein und Hämatein.

Xanthone.

Euxanthon. Nach Verfütterung von Mangoblättern (Bengalen) scheiden Kühe einen Harn aus, welcher beim Erhitzen einen Farbstoff ergibt, der unter dem Namen Piuri, Puree, Indischgelb als Malerfarbe besonders in der Aquarellmalerei geschätzt ist. Sein wesentlicher Bestandteil ist das Calcium- bzw. Magnesiumsalz der Euxanthinsäure. Durch Erhitzen mit Wasser zerfällt sie in das Euxanthon und eine Aldehydo-Alkoholsäure, die Glykuronsäure:

$$\underset{\text{Euxanthinsäure}}{C_{19}H_{18}O_{11}} = \underset{\text{Glykuronsäure}}{CHO[CH(OH)_4]COOH} + \underset{\text{Euxanthon}}{C_{13}H_8O_4}$$

Die Konstitution des Euxanthons ist von Graebe[3]), v. Kostanecki[4]) und Ullmann[5]) ermittelt worden. Die Synthesen durch die beiden

---

[1]) Z. B. das Butein:

$$HO-C_6H_3\begin{matrix}\diagup CO-CH=CH-C_6H_3(OH)_2\\ \diagdown OH\end{matrix}$$

welche aus dem Butin (in den Blüten von Butea frondosa [Indien]):

$$HO-C_6H_3\begin{matrix}\diagup O-CH-C_6H_3(OH)_2\\ \diagdown CO-CH_2\end{matrix}$$

durch Umlagerung entsteht und auf Tonerde rot anfärbt.

[2]) Über die Farbe der Mono-oxyxanthone vgl. v. Kostanecki: Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 25, S. 1648. 1882; Bd. 26, S. 71, 79. 1883.

[3]) Liebigs Ann. f. Chem. Bd. 254, S. 265. 1889.

[4]) Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 24, S. 3982. 1891.

[5]) Liebigs Ann. f. Chem. Bd. 350, S. 108. 1906.

Erstgenannten aus Hydrochinon- und Resorcinderivaten waren nicht eindeutig, die Entscheidung gelang dem Letztgenannten durch folgenden Aufbau:

OCH_3 ... —COOH, —Cl + HO— ... —OCH_3 → OCH_3 ... —CO— ... —OCH_3, —O—

Dieser Dimethyläther ist identisch mit dem aus Indischgelb erhaltenen Dimethyläther des Euxanthons; Euxanthon ist danach 2-8-Dioxyxanthon:

OH ... —CO— ... —OH, —O— (Ringpositionen 1–8)

Gentisein ist der gelbe Farbstoff der Enzianwurzel, ein Monomethylester des 1-3-7-Trioxyxanthons (Gentisin).

Anthoxanthidine oder Flavonfarbstoffe.

Konstitution und Synthesen. Das Flavon selbst ist 2-Phenylchromon und die Stammsubstanz der in Pflanzen vorkommenden gelben Beizenfarbstoffe Apigenin, Chrysin, Fisetin, Luteolin, Morin, Quercetin und Rhamnetin u. a. Das Flavon wurde von H. Müller[1]) als mehlartige Abscheidung auf den Blättern, Blütenstielen und Samenkapseln von Primulaarten aufgefunden. Die genannten gelben Farbstoffe sind Hydroxylabkömmlinge des Flavons, sie kommen in den Pflanzen als Glucoside vor, welche sich im Zellsaft der Gewebe der Rinden, Blätter, Früchte und auch im Holze vorfinden; man trifft sie aber auch im freien Zustande, wie auch in den Blüten selbst. R. Willstätter hat vorgeschlagen, die Glucoside Anthoxanthine, die Farbstoffe selbst Anthoxanthidine zu nennen.

Die Synthese des Flavons und seiner Abkömmlinge gelingt:

1. durch Kondensation von o-Oxyacetophenon (oder seiner Hydroxylabkömmlinge) mit Benzaldehyd (oder dessen Hydroxylderivaten). Als Zwischenprodukte werden die Oxychalkone (χαλκός: rotgelb) erhalten:

—OH, —CO·CH_3 + OHC— → —OH, —CO—CH=CH—

→ (acetyliert) —$OCOCH_3$, —CO—CH=CH— → (bromiert) —O—CO—CH_3, —CO—CHBr—CHBr—

→ [alkoh. KOH][2]) —OH, —CO—CHBr—CHBr— → —O—C—, CO—CH

Flavon

[1]) Journ. of the chem. soc. (London) Bd. 117, S. 872. 1915.

[2]) Über den Eintritt einer anderen Reaktion an dieser Stelle, die zu Benzalcumaranonen führt, vgl. Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 29, S. 1886. 1896; Bd. 36, S. 4235. 1903; Liebigs Ann. f. Chem. Bd. 405, S. 251. 1914; Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 49, S. 809. 1916; Liebigs Ann. f. Chem. Bd. 421, S. 1ff. 1920; Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 54, S. 1543. 1921.

Bei der Anwendung von Chinacetophenonen erhält man Flavanone, die sich in Flavone verwandeln lassen, z. B.:

$$H_5C_2O-C_6H_3(OH)-CO\cdot CH_3 + CHO\cdot C_6H_5 \rightarrow H_5C_2O-C_6H_3(OH)-CO-CH_2-CH(OH)\cdot C_6H_5$$

$$\rightarrow H_5C_2O-C_6H_3\langle_{CO-CH_2}^{O-CH-C_6H_5} \rightarrow H_5C_2O-C_6H_3\langle_{CO-CH}^{O-C-C_6H_5}$$

Flavanon Flavon

2. Allgemein verwendbar ist die Kondensation beliebiger alkylierten o-Oxy-acetophenone und aromatischer Säureester vermittels Natrium oder Salicylsäureestern mit beliebigen Acetophenonen. Hierbei entstehen Diketone, welche durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure in Flavone übergehen:

$$C_6H_4\langle_{CO\cdot CH_3}^{OCH_3} + ROOC-C_6H_5 \rightarrow C_6H_4\langle_{CO-CH_2-CO-C_6H_5}^{OCH_3} \rightarrow C_6H_4\langle_{CO-CH}^{O-C-C_6H_5}$$

$$C_6H_4\langle_{COOR}^{OC_2H_5} + CH_3\cdot CO\cdot C_6H_5 \rightarrow C_6H_4\langle_{CO-CH_2-CO-C_6H_5}^{OC_2H_5} \rightarrow C_6H_4\langle_{CO-CH}^{O-C-C_6H_5}$$

3. Aus *β*-Oxyaryl-zimtsäuren, welche man aus Phenylpropiolsäuren durch Anlagerung von Natriumphenolat erhält, entstehen Flavone, z. B.:

$$C_6H_5-C(OC_6H_5)=CH-COOH \xrightarrow{\text{(Umlagerung)}} C_6H_4\langle_{CO-CH}^{O-C-C_6H_5}$$

Es ist ferner zu erwähnen, daß man unter Flavonolen Abkömmlinge folgender Art:

$$C_6H_4\langle_{CO-C-OH}^{O-C-C_6H_5}$$

versteht. Flavonol selbst ist darstellbar aus Flavanon durch Behandeln mit Amylnitrit und Salzsäure in alkoholischer Lösung und Verkochen der gebildeten Isonitrosoverbindung:

$$C_6H_4\langle_{CO-CH_2}^{OH-CH-C_6H_5} \rightarrow C_6H_4\langle_{CO-C=N\cdot OH}^{O-CH-C_6H_5} \rightarrow C_6H_4\langle_{CO-C(OH)}^{O-C-C_6H_5}$$

Flavonol

Auch synthetisch läßt sich Flavonol nach v. **Auwers** durch Aufspaltung von Cumarononen erhalten, z. B.:

$$R-C_6H_3\langle_{O}^{CO}\rangle CH_2 + OHC\cdot C_6H_5 \rightarrow R-C_6H_3\langle_{O}^{CO}\rangle C=CH-C_6H_5 \rightarrow$$

$$\rightarrow R-C_6H_3\langle_{O}^{CO}\rangle CBr-CHBr-C_6H_5 \rightarrow R-C_6H_3\langle_{OH}^{CO-C(OH)(Br)-C(H)(Br)C_6H_5} \rightarrow R-C_6H_3\langle_{O-C-C_6H_5}^{CO-C-OH}$$

Flavon und seine Derivate erleiden beim Behandeln mit Kalilauge eine bemerkenswerte Spaltung, die z. B. beim Flavon in folgenden Stufen verläuft:

$C_6H_4<^{O \cdot C \cdot C_6H_5}_{CO \cdot CH}$ (mit $C \cdot C_6H_5 = CH$) → $C_6H_4(OH)-CO \cdot CH:C(OH) \cdot C_6H_5$ → $C_6H_4(OH)-CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$

Nun kann Säure- und Ketonspaltung eintreten:

$C_6H_4(OH)-CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$ ↗ $C_6H_4(OH)-CO \cdot CH_3$ + C_6H_5COOH
Oxyacetophenon Benzoesäure

↘ $C_6H_4(OH)-COOH$ $C_6H_5-CO \cdot CH_3$
Salicylsäure Acetophenon

Man findet so vier Spaltprodukte aus Abkömmlingen des Flavons, Abbau und Aufbau gibt auf diese Weise die Konstitution aller Flavonabkömmlinge.

Die im folgenden angeführten Farbstoffe sind nach den vorstehenden Methoden synthetisch und durch Abbau von v. Kostanecki und seinen Schülern in ihrer Konstitution, wie sie zum Teil von anderen Forschern schon vermutet wurde, bestimmt worden.

Wie zu erwarten, können diese Verbindungen auch als Oxoniumverbindungen reagieren und Additionsprodukte mit Säuren bilden.

Einzelne Farbstoffe. Chrysin:

HO-, OH-substituiertes Flavon: $(HO)_2C_6H_2<^{O \cdot C-C_6H_5}_{CO \cdot CH}$

5-7-Dioxy-flavon, ist der gelbe Farbstoff der Pappelknospen, als Begleiter findet sich Tectochrysin (5-Oxy-7-methoxyflavon). Die Synthese ist aus Phloracetophenon-trimethyläther und Benzoesäure-äthylester gelungen. Spaltprodukte sind Phloroglucin, Benzoesäure, Essigsäure und Acetophenon. Chrysin färbt Beizen blaßgelb an und hat keine Bedeutung als Farbstoff.

Apigenin:

$(HO)_2C_6H_2<^{O \cdot C-C_6H_4-OH}_{CO \cdot CH}$

ist 5-7-4'-Trioxy-flavon, erhalten aus dem Glucosid (Apiin) der Petersilie, synthetisch aus Anissäure-ester und Phloracetophenon-trimethyläther. Spaltprodukte sind Phloroglucin, Protocatechusäure, p-Oxybenzoesäure und Oxalsäure. Es färbt Beizen etwas stärker gelb an.

Luteolin:

(5-7-3'-4'-Tetra-oxyflavon) ist der im Wau (Reseda luteola) enthaltene gelbe Farbstoff, früher viel als Gilbe verwandt. Synthetisch ist es aus Veratrumsäure-äthylester und Phloracetophenon-trimethyläther erhältlich. Spaltprodukte sind Phloroglucin und Protocatechusäure. Es färbt orangegelb auf Beizen an. Heute findet Luteolin noch beschränkte Anwendung in der Seidenfärberei auf Tonerde- oder Zinnbeize.

Galangin:

(3-5-7-Trioxy-flavon) kommt in den Galangawurzeln vor, ist synthetisch aus Phloracetophenon-trimethyläther und Benzaldehyd zu erhalten, zerfällt in der Kalischmelze in Benzoesäure, Oxalsäure und Phloroglucin und färbt auf Beize gelb.

Fisetin:

(3-7-3'-4'-Tetra-oxyflavon) kommt im Holze des Gerberbaumes (Rhus cotinus) als Fustintannid vor, welches sich in eine Gerbsäure und Fustin spaltet. Letzteres zerfällt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in einen Zucker und Fisetin.

Fisetin läßt sich aus Resacetophenon-äthyläther und Veratrumaldehyd aufbauen, es zerfällt bei der Einwirkung von Kali in Resorcin und Protocatechusäure. Die Färbung auf Beizen ist rötlichbraun bis orange, und die Anwendung beschränkt sich auf Wollfärberei und Leder.

Kämpherol:

(3-5-7-4'-Tetra-oxyflavon) findet sich in Form von Glucosiden (Robinin, Kämpheritrin, Kämpherin) in verschiedenen Blüten (Rittersporn) und auch Blättern, es ist als Beimengung von Indigo beobachtet worden. Der 4'-Monomethyläther findet sich als Kämpherid in der Galangawurzel. Es färbt auf Beizen gelb.

Quercetin:

OH
HO— O C —OH
C—OH
CO
OH

(3-5-7-3'-4'-Penta-oxyflavon) ist in der Rinde (Quercitron) der nordamerikanischen Färbereiche (Quercus tinctoria) als Glucosid Quercitrin (andere Glucoside des Quercetins, wie Rutin, Osiritin, Quercineritrin sind ebenfalls bekannt) enthalten. Es ist aber auch sonst vielfach in Pflanzen, wie in Zwiebelschalen, im Reblaub, im Sanddorn usf. aufgefunden worden. Quercetin läßt sich synthetisch aus Phloracetophenondimethyläther und Veratrumaldehyd erhalten und zerfällt in der Kalischmelze in Phloroglucin und Protocatechusäure. Es kommt unter dem Namen Flavin in den Handel und wird als Malerfarbe wie auch in der Färberei und Druckerei noch verwandt. Auf Beizen färbt es braunorange.

Der 7-Methyläther ist das Rhamnetin, enthalten als Glykosid Xanthorhamnetin in den Beeren von Wege- und Kreuzdornen (Rhamnusarten), den sog. Gelb- und Kreuzbeeren oder persischen Beeren. Es wird in der Färberei in Form eines Auszuges für den Baumwolldruck noch heute viel verwandt und gibt braunorange Färbungen auf Beize. Isorhamnetin und Rhamnazin sind andere Methyläther.

Morin:

OH
HO— O C —OH
C—OH
CO
OH

(3-5-7-2'-4'-Penta-oxyflavon) ist der färbende Bestandteil des Gelbholzes der Morus tinctoria (Färbermaulbeerbaum aus Amerika und Indien). Es wird ebenfalls in Form eines Auszuges verwandt und dient für chromgebeizte Wolle und im Baumwolldruck (Kalikogelb). Es liefert ein stumpfes, wenig lichtechtes Gelb.

Gossypetin[1]), der Farbstoff der Baumwollblüten, $C_{15}H_{10}O_6$, ist offenbar ebenfalls ein Flavonfarbstoff.

Catechu ist ein Auszug aus indischen Bäumen und Sträuchern und findet im Baumwolldruck zur Erzeugung echter brauner bis schwarzer Töne Verwendung. Um seine Konstitutionsaufklärung hat sich v. Kostanecki verdient gemacht. Neue Arbeiten von K. Freudenberg[2]) beweisen, daß dem Gambir-catechin dasselbe Kohlenstoffgerüst wie den Flavonfarbstoffen zukommt.

---

[1]) Perkin: Journ. of the chem. soc. Bd. 95, S. 2181. 1910; Bd. 103, S. 650. 1913.

[2]) Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 53, S. 1416. 1920. Zusammenfassender Vortrag: Zeitschr. f. angew. Chemie Bd. 34, S. 247. 1921.

Anthocyanidine

(blaue und rote Blütenfarbstoffe).

Konstitution. Diese Farbstoffe stehen chemisch in naher Beziehung zu den gelben Beizenfarbstoffen der Pflanzen, welche eben als Abkömmlinge des Flavons geschildert worden sind. Sie sind in Form von Glucosiden, welche den Namen Anthocyane führen, in der Pflanze enthalten. Die Aufklärung der Konstitution dieser Farbstoffe (Anthocyanidine) ist den ausgezeichneten Arbeiten R. Willstätters[1]) zu danken.

Die Abscheidung der Anthocyanidine gelingt durch verschiedene Ausschüttelungs- und Fällungsmethoden und folgende Spaltung der Anthocyane in Zucker und Farbstoff. Die Anthocyanidine stehen ihrer Zusammensetzung wie auch ihren Eigenschaften nach den Flavonabkömmlingen nahe. Sie zerfallen in der Kalischmelze in Phloroglucin oder dessen Monomethyläther und in Säuren wie p-Oxybenzoesäure, Protocatechusäure oder Gallussäure usf., z. B.:

Cl, HO, O, OH, OH, OH → OH, OH, OH + HOOC, OH

Phloroglucin p-Oxybenzoesäure

Mit der Vermehrung der Hydroxylgruppen in dem anhängenden Benzolkern geht die Vertiefung der Farbe vom Scharlachrot des Pelargonidins über das Carminrot des Cyanidins bis zum Blaurot des Delphinidins[2]) vor sich. Auch die Ausfärbungen auf z. B. tannierter Baumwolle zeigen die gleichen Abstufungen. Die Farbstoffe ziehen gut auf, sind licht-, aber nicht seifenecht.

Aus allen diesen Gründen und mit Rücksicht auf viele Einzelbeobachtungen faßt Willstätter sie als Oxoniumverbindungen auf, welche sich von dem Benzopyrylium[3]) ableiten, dem er die o-chinoide Formel,

O, Cl

welche W. H. Perkin[4]) befürwortet hat, zuweist.

Der Unterschied zwischen den Flavonen und den Anthocyanidinen liegt also darin, daß die ersteren Pyrone, die letzteren

[1]) Liebigs Ann. d. Chem. Bd. 401, S. 189. 1913; Bd. 408, S. 1. 1915; Bd. 412, S. 113. 1916; Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 47, S. 2865. 1914 (zusammenfassender Vortrag); Chem. Zentralbl. 1914, II, 1358, 1359.

[2]) Siehe die später gegebenen Konstitutionsformeln.

[3]) Decker, H. u. Th. v. Fellenberg: Liebigs Ann. d. Chem. Bd. 356, Bd. 281. 1907; Bd. 364, S. 1. 1908.

[4]) Journ. of the chem. soc. Bd. 93, S. 1085. 1908.

Pyryliumverbindungen sind, welche sich von folgendem Grundstoff ableiten:

Ein weiterer Beweis für diese Konstitution ist von Willstätter[1]) durch eine Synthese des Pelargonidins (Farbstoff der Pelargonie) aus 3-5-7-Trimethoxy-cumarin und Anisyl-magnesiumbromid mit darauffolgender Abspaltung der Methylgruppen erbracht worden:

Pelargonidinchlorid

In der Natur nun kommen diese Farbstoffe in einer roten, violetten und blauen Form vor. Dieser Übergang aus dem (roten) Chlorid in die (violette) freie Säure ist nach Willstätter durch Bildung eines inneren Salzes bedingt:

(Zwischenstufe)

Das blaue Farbsalz endlich, wie es in der Natur vorkommt, läßt sich ohne Veränderung der inneren Oxoniumsalzgruppe von der violetten Form ableiten, indem nur Salzbildung an einer weiteren Phenolgruppe eingetreten ist. Die (mit einer Ausnahme) beobachtete Erscheinung, daß die Anthocyanidine sich in der wässerigen oder alkoholischen Lösung der Farbbasen oder der Farbsalze entfärben, erklärt Willstätter durch die Bildung einer farblosen Pseudobase:

(I) oder (II)

wobei er die Formel (II) für wahrscheinlicher hält.

Die Konstitution und der Zusammenhang mit den Flavonen ist auch dadurch erwiesen, daß es Willstätter[2]) gelungen ist, das Quercetin

[1]) Sitzungsber. d. Kgl. Preuß. Akad. d. Wissensch. 1914, S. 886; Chem. Zentralbl. 1914, II, 1359.

[2]) Sitzungsber. d. Kgl. Preuß. Akad. d. Wissensch. 1914, S. 769; Chem. Zentralbl. 1914, II, 1358; Liebigs Ann. d. Chem. Bd. 408, S. 1. 1915.

durch Reduktion in saurer Lösung in den Kornblumenfarbstoff Cyanidin zu verwandeln:

Quercetin $\xrightarrow{(+H_2)}$ $\xrightarrow{(-H_2O+HCl)}$ Cyanidin

Einzelne Blütenfarbstoffe.

Pelargonidinchlorid aus der Pelargonie

Cyanidinchlorid aus der Kornblume, Rose und der Preiselbeere

Paeonidinchlorid[1]) aus der Paeonie

Delphinidinchlorid aus dem Rittersporn

---

[1]) Welche Hydroxylgruppe methyliert ist, kann nicht mit Bestimmtheit ausgesprochen werden. Liebigs Ann. d. Chem. Bd. 408, S. 1, 36. 1915.

Myrtillidinchlorid aus der Heidelbeere und Stockrose

Oenidinchlorid aus dem Wein

Malvidinchlorid aus der Waldmalve

Auffallend ist das Vorkommen eines Farbstoffes in verschiedenen Blüten wie auch das Schwanken des Prozentgehaltes an Farbstoff. Endlich findet man auf Versuchsfeldern in einer Minderzahl von Blüten auch andere als die zur Pflanze gehörenden Farbstoffe für sich allein oder in Mischung, z. B. in Kornblumenblüten statt Cyanidin das Pelargonidin.

Aus der Erörterung der Konstitution geht also hervor, daß die Anthocyanidine amphoter sind, basisch und sauer, letzteres mit Rücksicht auf ihre Eigenschaft als mehrwertige Phenole. Als Glucoside (Anthocyane) sind sie in roten Blüten an Pflanzensäuren (Oxoniumsalze) gebunden, in violetten neutrale Farbstoffe (innere Oxoniumverbindungen) und in blauen Blüten Salze von Alkalien oder anderen Metallen.

Diese Abhängigkeit von der Reaktion des Zellsaftes bedingt also die Vielfarbigkeit eines einzelnen Anthocyanins. Dagegen können die verschiedenen Farbstoffe, wie sie im Sauerstoffgehalt voneinander abweichen oder im Verhältnis von Homologen zueinander stehen, unter gleichen Umständen von Acidität oder Alkalität ähnliche, sogar zum Verwechseln geeignete Farbtöne erzeugen. Endlich wechselt Art und Zahl der Zuckermoleküle in der Glucosidbindung. Eine Palette von Mischtönen von der zartesten Aprikosen- und Lachsfarbe der Gartenrosen bis zu dem tiefen Braun von Goldlack und Stiefmütterchen wird durch die Kombination der Anthocyane mit den gelben Pigmenten erzeugt; letztere bilden 3 Gruppen, 1. die indifferenten Carotinoide, 2. die Flavonfarbstoffe in Form ihrer Glucoside, 3. die noch nicht chemisch untersuchten, im Zellsaft gelösten Farbstoffe (von den Botanikern als Anthochlor bezeichneten).

Farbstoffe aus Rot- und Blauholz
(Brasilein und Hämatein).

Das Rotholz von der Caesalipinia Brasiliensis (Bahia-, Lima- oder Fernambukholz von Südamerika, Ostasien und den Antillen) gibt einen Auszug, welcher in der Baumwolldruckerei verwandt wird. Die Färbungen, welche auf Beizen aufziehen, sind wenig echt und von violettem bis bordeauxrotem Ton.

Aus den Auszügen läßt sich eine Verbindung Brasilin $C_{16}H_{14}O_5$ erhalten, die durch Oxydation in den Farbstoff Brasilein $C_{16}H_{12}O_5$ übergeht.

Das Blauholz (Campeche-Holz) entstammt der Hämatoxylon Campechianum aus dem mittleren Amerika, Jamaica, Domingo, Cuba und Haiti. Sein Auszug wird viel zur Erzielung grauvioletter (Tonerde) und dunkelblauer bis schwarzer (Chrom- und Eisensalze) Beizenfärbungen auf Seide, Wolle und weniger für Baumwolle verwandt. Es kann dem Wettbewerb mit den künstlichen Farbstoffen infolge der Billigkeit, Ausgiebigkeit und Schönheit der Schwarzfärbungen noch begegnen. Aus den Auszügen erhält man das Hämatoxylin $C_{16}H_{14}O_6$, das durch Oxydation in den Farbstoff Hämatein $C_{16}H_{12}O_6$ übergeht.

Brasilein und Hämatein stehen sich also sehr nahe, denn sie unterscheiden sich in der Summenformel nur durch den Gehalt an einem Sauerstoffatom. Die Aufklärung ihrer Konstitution hat lange allen Bemühungen getrotzt. v. Kostanecki, Herzig und W. H. Perkin sind hier die führenden Forscher gewesen, und die zuletzt von P. Pfeiffer und später von W. H. Perkin[1]) aufgestellten Formeln, welche auch v. Kostaneckis Untersuchungen gerecht werden, dürften wohl richtig sein.

Die oxydative Spaltung des Trimethyl-brasilins führt zu:

$H_3CO-C_6H_3(-OCH_2\cdot COOH)(-COOH)$ (I) 2-Carboxyl-5-methoxy-phenoxyessigsäure

und

$HOOC-C_6H_2(-OCH_3)(-OCH_3)(-H_2C\cdot COOH)$ (II) 2-Carboxyl-4-5-dimethoxy-phenylessigsäure

wie auch: $(HOOC)_2C_6H_2(OCH_3)_2$ (III) m-Hemipinsäure

Ein weiteres Oxydationsprodukt ist die Brasilsäure, die sich auch folgendermaßen erhalten läßt:

$$CH_3O-C_6H_4-OCH_3 + \underset{OC-O-CO}{H_2C-CH_2} \rightarrow CH_3O-C_6H_3(-OH)(-CO-CH_2-CH_2-COOH) + HCOOR$$

Resorcindimethyläther; Bernsteinsäureanhydrid

[1]) Journ. of the chem. soc. Bd. 93, S. 489, 517. 1908.

$$\rightarrow H_3CO-C_6H_3<\begin{matrix}OH\ OH\diagdown CH \\ CO-C-CH_2-COOH\end{matrix} \rightarrow H_3CO-C_6H_3<\begin{matrix}O-CH \\ CO-C-CH_2\cdot COOH\end{matrix}$$

Anhydrobrasilsäure

$$\rightarrow H_3CO-C_6H_3<\begin{matrix}O-CH_2 \\ CO-C(OH)-CH_2-COOH\end{matrix}$$

Brasilsäure

Endlich läßt sich die Brasilinsäure, ein anderes Oxydationsprodukt, aus dem Dimethyläther des Resorcin und m-Hemipinsäure-anhydrid gewinnen:

$$H_3CO-C_6H_4-OCH_3 + O<\begin{matrix}OC \\ OC\end{matrix}>C_6H_2(OCH_3)_2$$

$$\rightarrow H_3CO-C_6H_3(OH)-CO-C_6H_2(COOH)(OCH_3)_2 + Cl\cdot CH_2COOH$$

$$\rightarrow H_3CO-C_6H_3(OCH_2-COOH)-CO-C_6H_2(COOH)(OCH_3)_2$$

Brasilinsäure

Daraus und aus ähnlichen Überlegungen ergibt sich für Trimethylbrasilin die Formel:

$$H_3CO-C_6H_3<\begin{matrix}O-CH_2 \\ CH-C(OH)-CH_2\end{matrix}, \text{ CH und } CH_2 \text{ verbunden mit } C_6H_2(OCH_3)_2$$

Der Zerfall in die Säuren I, II und III ist danach ohne weiteres verständlich, die übrigen Umsetzungen lassen sich damit in Einklang bringen, für die beiden Leukoprodukte kämen dann die folgenden Formeln in Frage:

$$HO-C_6H_3<\begin{matrix}O-CH_2 \\ CH-C(OH)-CH_2\end{matrix}, \text{ verbunden mit } C_6H_2(OH)_2$$

Brasilin

$$HO-C_6H_2(OH)<\begin{matrix}O-CH_2 \\ CH-C(OH)-CH_2\end{matrix}, \text{ verbunden mit } C_6H_2(OH)_2$$

Hämatoxylin

Der Übergang in die Farbstoffe muß durch Bildung chinoider Gruppen (Aboxydation zweier Wasserstoffatome) erklärt werden:

HO—, O, CH₂, OH, C, C, CH₂, HO O bzw. OH, HO—, O, CH₂, OH, C, C, CH₂, HO O

Brasilein Hämatein

Mit Säuren bilden die Farbstoffe Oxoniumverbindungen. Ist ihre Konstitution[1]) richtig aufgefaßt, so enthalten sie den gleichen heterocyclischen Ring wie die Flavon-Pflanzenfarbstoffe.

Insektenfarbstoffe.

Cochenille, Kermes und Lack-dye (aus Stocklack).

Cochenille sind die getrockneten Körper einer Schildlaus (Coccus cacti), welche in Mexiko auf Pflanzen (Nopal) leben und seit langer Zeit als Farbstoff geschätzt waren. Es dient zur Herstellung eines sehr feurigen Scharlachs auf Zinnbeize, der zwar sehr beschränkt zur Anwendung kommt, aber sich durch gute Echtheit auszeichnet, ferner zur Herstellung von Carminlacken (Malerfarbe).

Der Farbstoff der Cochenille ist die Carminsäure. Ihre Konstitution ist fast vollständig aufgeklärt. Zuletzt hat sich O. Dimroth[2]) sehr darum verdient gemacht. Die Summenformel nimmt er heute als $C_{22}H_{20}O_{13}$ an, die Beweise für die weiter unten gegebene Strukturformel lassen sich wie folgt zusammenfassen.

Durch Oxydation mit Salpetersäure entsteht die auch synthetisch gewonnene Nitrococcussäure (I):

CH_3, O_2N—, —NO_2, HO—, —COOH, NO_2 (I) CH_3, Br—, —CO, CBr_2, HO—, —CO, Br (II)

Einwirkung von Brom auf Carminsäure führt zu α und β-Bromcarmin, α-Bromcarmin (II) ist ein Indonderivat, β-Bromcarmin wird dagegen als ein Naphthochinonabkömmling der Konstitution:

O, Br—, —OH, HO—, —Br, O

[1]) Ansätze zur Synthese: P. Pfeiffer: Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 50, S. 911. 1917; Bd. 53, S. 945. 1920.

[2]) Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 42, S. 1611, 1735. 1909; Liebigs Ann. d. Chem. Bd. 399, S. 1. 1913; Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 53, S. 471. 1920; siehe auch die Literatur unter Kermes.

aufgefaßt, weil auch das durch gelinde Oxydation der Carminsäure mit Permanganat in saurer Lösung erhältliche Carminazarin:

H_3C O
—OH
HO— —OH
HOOC O

ein Naphthochinonderivat ist. Endlich ist bei der Oxydation in alkalischer Lösung mit Permanganat die Cochenillesäure gewonnen worden, der die folgende Konstitution zukommt:

CH_3
—COOH
HO— —COOH
COOH

Die gleiche Säure wird auch aus dem Carminazurin in einer durchsichtigen Reaktion erhalten.

Ein weiteres Spaltstück ist das bei der Kalischmelze der Carminsäure entstehende Coccinin von der Summenformel $C_{17}H_{14}O_6$ und den Eigenschaften eines Anthranolderivates, das bei völliger Oxydation in Cochenillesäure übergeht. Da man nun bei der Zinkstaubdestillation der Carminsäure ein Gemisch von Anthracen und Methylanthracen und wahrscheinlich auch anderer Homologe des Anthracens erhält, so weist Dimroth dem Coccinin die Formel:

H_3C H
HO— $\left\{\begin{array}{l}CH_3\\(OH)_2\\H\end{array}\right.$
HOOC OH

zu.

Für die Carminsäure selbst hat sich nun weiter ergeben, daß sie in Übereinstimmung mit der ihr nahestehenden Kermessäure (aus dem Kermes) ein Substitutionsprodukt des Oxy-anthrapurpurins ist. Wie Oxy-anthrapurpurin (1-3-4-6-Tetraoxy-anthrachinon) zu Oxychinizarin (1-4-6-Trioxy-anthrachinon) reduziert werden kann, so auch die Carminsäure zu einer Desoxycarminsäure. Danach ergibt sich (nach Abänderung der früher angenommenen Summenformel für Carminsäure $C_{22}H_{22}O_{13}$ in $C_{22}H_{20}O_{13}$) für die Carminsäure folgende teilweise aufgelöste Formel:

H_3C O OH
—$C_6H_{11}O_3$
HO— —OH
HOOC O OH

Carminsäure

H_3C O OH
—$C_6H_{11}O_3$
HO—
HOOC O OH

Desoxycarminsäure

Über den Rest $C_6H_{11}O_3$ kann man nur Vermutungen anstellen, wonach er der Zuckergruppe nicht fern, aber nicht in glucosidartiger Bindung mit dem Anthrachinonrest steht.

K e r m e s[1]) besteht aus den getrockneten Leibern einer Schildlaus (Coccus ilici), die auf der Stein- und Kermeseiche lebt, der Farbstoff wurde von der Cochenille verdrängt. Er färbt auf Zinnbeize ein Scharlachrot.

Sein wichtigster Bestandteil ist die Kermessäure, welche zu der Carminsäure in naher Beziehung steht. Man erhält dieselben Spaltstücke wie bei ihr, nämlich Nitrococcussäure und Cochenillesäure, ferner α-Bromcarmin, endlich als neues Spaltstück Bromcoccin. Letzterem kommt, wie sich aus synthetischen Versuchen zur Darstellung der Kermessäure zeigte, mit Sicherheit die Formel:

CH_3 OH
CO
—Br
HO— —OH
CO
OH

zu.

Vom Bromcoccin unterscheidet sich die Kermessäure durch den Mehrgehalt von C_2H_3O, an dessen Stelle und unter dessen Abspaltung eben Brom eingetreten ist. Zinkstaubdestillation ergibt wieder α-Methylanthracen, die Reduktion der Kermessäure mit Zinkstaub und Eisessig lieferte ein 1-Methyl-3-5-8-trioxy-anthrachinon:

CH_3 OH
CO
HO—
CO
OH

welches auch aus β-Coccinsäure und Hydrochinon dargestellt werden konnte:

CH_3 OH CH_3 OH
—CO CO
O + →
HO— —CO HO— CO
OH OH

Damit ergibt sich die Konstitution der Kermessäure:

CH_3 OH
CO
—CO·CH_3
HO— —OH
CO
COOH OH

[1]) D i m r o t h: Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 43, S. 1387. 1910; Liebigs Ann. d. Chem. Bd. 399, S. 43. 1913; Bd. 411, S. 315. 1916.

Lack-dye stammt vom Stocklack, der aus den Zweigen einer indischen Pflanze infolge des Stiches einer Schildlaus (Coccus lacca) austritt. Durch Behandeln von Stocklack mit Sodalösung gewinnt man den Farbstoff, der auch Laccainsäure heißt. Nach den Untersuchungen Dimroths[1]) hat diese die Zusammensetzung $C_{20}H_{14}O_{11}$ und gibt beim Abbau:

HOOC O
HOOC— —OH
HO— —Br
O

und

COOH
Br— CO
HO— CBr$_2$
CO
Br

β-Bromlaccain α-Bromlaccain

Zweifellos steht die Laccainsäure der Carminsäure und der Kermessäure nahe, wie die weitere Konstitutionsaufklärung ergeben muß.

Anhang.

Ellagsäure. Die Ellagsäure findet sich als Begleiter von Gerbsäuren häufig im Pflanzenreiche, sie färbt auf Chrombeize olivgelb auf. Synthetisch entsteht sie [Alizaringelb in Teig (M)] durch Oxydation der Gallussäure mit Persulfat oder des Gallussäureesters mit Luft in ammoniakalischer Lösung. Ihre Konstitution ist:

CO—O OH
HO— —OH
HO O—CO

Durch Oxydation von Gallussäure mittels Luft bei Anwesenheit von Alkali entsteht das Galloflavon (B) wohl von ähnlicher Konstitution.

Resoflavin (B) wird aus 3-5-Dioxybenzoesäure erhalten und hat die Konstitution:

CO—O
HO— —OH
O—CO OH

Curcuma. Der darin enthaltene Farbstoff wird aus den Wurzelknollen von Curcuma tinctoria (Asien) gewonnen und wird Curcumin genannt. Seine Konstitution:

OCH$_3$
CO—CH=CH— —OH
H$_2$C
OCH$_3$
CO—CH=CH— —OH

ist durch die Synthese von Lampe[2]) sichergestellt. Curcumin färbt Baumwolle ohne Beize an und wird als Indicator benutzt, aber auch in China zum Färben von Seide, Papier, Holz usw.

[1]) Liebigs Ann. d. Chem. Bd. 399, S. 62. 1913.

[2]) Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 51, S. 1347. 1918; vgl. auch Bd. 43, S. 2167. 1910 mit Darlegungen über die beizenziehenden Eigenschaften des Curcumin.

Orseille ist ein Flechtenfarbstoff aus Roccellaarten und enthält das Orcein in esterartiger Verknüpfung mit den sog. Flechtensäuren. Aus Orcin (1-Methyl-3-5-dioxybenzol) wird Orcein durch Oxydation bei Gegenwart von Ammoniak erhalten. Die bläulichroten Orseillefärbungen auf Seide und Wolle sind unecht.

Orlean ist in der Samenhülle des Rukubaumes enthalten (Amerika, Indien) und enthält den Farbstoff Bixin von noch unbekannter Konstitution. Es färbt die Faser wenig lichtecht orangerot an.

Chlorophyll.

Das Chlorophyll ist der Farbstoff der grünen Blätter, dessen schwierig zu enträtselnde Konstitution seit Berzelius' Zeiten die Chemiker beschäftigt. Seine Untersuchung ist durch das große Molekül und seine leichte Zersetzlichkeit erschwert, sie ist von großer Wichtigkeit wegen der biochemischen Bedeutung für die Kohlenstoffassimilation, wegen der Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution und endlich mit Rücksicht auf die Beziehungen zum Blutfarbstoff, welche Schlüsse auf eine Stammesverwandtschaft pflanzlicher und tierischer Lebewesen gestatten würden.

Obwohl die Natur des Chlorophylls noch nicht in allen Einzelheiten geklärt ist, haben die wundervollen Untersuchungen R. Willstätters[1]) in den letzten Jahren die Erkenntnis über diesen Farbstoff so weit gefördert, daß grundlegende Änderungen nicht zu erwarten sind.

Chlorophyll, für das Willstätter besondere Darstellungsmethoden schuf, wird durch Säuren wie Alkalien wesentlich verändert.

Die Einwirkung von Alkali auf Chlorophyll führt zu Salzen von noch chlorophyllgrüner Farbe, welche so zustande kommen, daß aus dem neutralen Chlorophyll durch hydrolytische Abspaltung einer Komponente eine saure Gruppe frei wird. Die gebildeten Carbonsäuren, welche am Stickstoff in komplexer Bindung noch Magnesium enthalten, bezeichnet Willstätter als Chlorophylline. Sie sind gegen Säure beständig, mit alkoholischem Alkali erhitzt verlieren sie jedoch nach und nach die Carboxylgruppen bis auf eine. Diese Abbauprodukte nennt Willstätter Phylline, je nach Farbe z. B. Glauko- und Rhodophyllin.

Schließlich gelangt man zur carboxylfreien Stammsubstanz, dem Ätiophyllin von der Formel $C_{31}H_{34}N_4Mg$.

Über die Bindung des Magnesiums können Formeln in Anlehnung an die Anschauungen von A. Werner aufgestellt werden:

```
     Mg                      —C\        /C—
    //  \\                   —C/>N\ .N<\C—
  NN   NN         oder            Mg
  \______/                   —C\>N/ \N</C—
  C31H34                     —C/        \C—
```

Ätiophyllin

Der Magnesiumgehalt des Chlorophylls ist konstant.

[1]) Willstätter, R. und A. Stoll: Untersuchungen über Chlorophyll. Berlin: Julius Springer 1913; R. Willstätter: Über Pflanzenfarbstoffe. Zusammenfassender Vortrag. Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 47, S. 2831. 1914.

Die Einwirkung von Säuren auf Chlorophyll und seine Abkömmlinge führt zu magnesiumfreien Spaltstücken, aus Chlorophyll selbst entsteht so das Phäophytin, bei welchem die Abspaltung des Metalles die einzige Veränderung gegenüber dem Chlorophyll ist. Mit Hilfe von Magnesiumalkyljodid nimmt Phäophytin wieder Magnesium auf und bildet Chlorophyll zurück. Die magnesiumfreien Abbauprodukte des Chlorophylls werden Porphyrine genannt, und zwar mit der Vorsilbe, die dem entsprechenden Phyllin zukommt, so Ätiophyllin → Ätioporphyrin.

Aus Phäophytin entstehen bei der Verseifung mit Alkalien stickstoffhaltige Säuren mit 34 Kohlenstoffatomen und ein Alkohol, das Phytol $C_{20}H_{39}OH$, über dessen Struktur so viel ermittelt werden konnte, daß er sich zu Phytensäure[1]):

$$\begin{array}{l} C_{15}H_{31}\text{—}C = C\text{—}COOH \\ \qquad\quad\;\; | \quad\;\; | \\ \qquad\;\; CH_3 \; CH_3 \end{array}$$

oxydieren läßt.

Ferner wird bei der Hydrolyse noch die Gruppe $-COO\cdot CH_3$ verseift und Methylalkohol abgespalten. Außerdem zeigen Lösungen von Phäophytin wie von Chlorophyll beim Versetzen mit methylalkoholischem Kali eine braune Farbe, welche wieder verschwindet und der ursprünglichen Platz macht. Diese Erscheinung nennt Willstätter die braune Phase.

Endlich ist zu verzeichnen, daß in Chlorophyllextrakten unter der Wirkung eines Enzyms (Chlorophyllase) Spaltung in die freie Carbonsäure (Chlorophyllid) und Phytol eintritt. Ebenso ist das Chlorophyll aus diesen beiden Spaltprodukten unter der Wirkung desselben Enzyms darstellbar. Das sog. krystallisierte Chlorophyll ist nichts anderes als das Chlorophyllid.

Für die Untersuchung sind nun am geeignetsten die stickstoffhaltigen Säuren, welche aus Phäophytin bei der Verseifung entstehen:

Chlorophyll (neutraler Ester) → mit Säure (Abspaltung von Mg) → Phäophytin → (mit Alkali) → {Carbonsäuren, Phytol, Methylalkohol}

Willstätter hat nun festgestellt, daß man unter gewissen Bedingungen Gemische vermeiden kann, um nur zwei Spaltprodukte zu erhalten: Phytochlorin (e) $C_{35}H_{34}O_5N_4$ (eine Tricarbonsäure mit zwei freien Carboxylgruppen und einer Lactamgruppe) und Phytorhodin (g) $C_{34}H_{34}O_7N_4$ (eine Tetracarbonsäure mit 2 oder 3 freien Carboxylgruppen). Diese entstehen nun nicht auseinander, sondern nebeneinander, also ist das Chlorophyll ein Gemisch zweier Komponenten.

Er hat weiter die Trennung von Chlorophyll und Phäophytin in die zwei Komponenten (a und b) mit Hilfe geistreicher Methoden durchgeführt. Die Abscheidung von Chlorophyll aus Blättern ist heute nicht schwieriger als z. B. die eines Alkaloides.

Alle untersuchten Blätter (im ganzen 200 Arten) enthalten die beiden Chlorophyllkomponenten fast immer im gleichen Mengenverhältnis zueinander.

[1]) Willstätter: Liebigs Ann. d. Chem. Bd. 418, S. 125. 1919.

Den Chlorophyllen kommen wahrscheinlich folgende Formeln zu:

Chlorophyll (a): $C_{55}H_{72}O_5N_4Mg$
Chlorophyll (b): $C_{55}H_{70}O_6N_4Mg$.

Die Rolle des Magnesium[1]) kann so beschaffen sein, daß die Kohlensäure durch seine Affinität angezogen und die Reduktion der Kohlensäure durch die sich zu (b) oxydierende Chlorophyllkomponente (a) unter dem Einfluß des Lichtes bewirkt wird. Danach wird (b) unter Abgabe von Sauerstoff wieder zu (a) reduziert, so daß ein Gleichgewichtszustand entsteht.

Sucht man nach den chromophoren Gruppen, so sind nach Willstätter vielleicht Lactame beteiligt, die beim Auftreten der braunen Farbe auf Alkalizusatz und darauffolgende Rückbildung der grünen Farbe sich öffnen und dann wiederum ähnliche, aber alkalibeständige Lactamringe bilden. Die Bildung eines neuen Lactamringes kann auf verschiedene Arten erfolgen, daher die verschiedenen Phytochlorine und Phytorhodine, welche erhalten worden sind. Nach dem Gesagten ist man imstande, die Chlorophyllformel aufzulösen in:

$$\overbrace{\underset{MgN_3C_{31}H_{29}COOCH_3}{}}^{\overset{COOC_{20}H_{39}}{|}\quad \overset{NH-CO}{|\qquad |}}$$

Dagegen hat Willstätter für ein Abbauprodukt, das Ätioporphyrin, eine vorläufige Konstitutionsformel gegeben, und zwar auf Grund der Oxydation und Reduktion.

Oxydation von Phylloporphyrin liefert mehr als ein Molekül Methyläthylmaleinimid:

```
           CH3—C—C=O
               ‖  >NH
     CH3·CH2—C—C=O
```

und ein Molekül Hämatinsäure:

```
                    CH3—C—C=O
                        ‖  >NH
     HOOC·CH2—CH2—C—C=O
```

Bei der Reduktion des Porphyrins dagegen erhält man Gemische von 3 Pyrrolhomologen, und zwar Phyllopyrrol, Isohämopyrrol und Kryptopyrrol. (Formeln siehe unter Blutfarbstoff.) Demnach sollten wohl 4 Pyrrolkerne vorhanden sein. Auffallend ist die Wasserstoffarmut. Unter Berücksichtigung aller dieser Umstände stellt Willstätter folgende Formel auf:

```
                                HC=CH
                                |   |
   H3C—C—CH                     C—C
       ‖    \\N            N//    ‖
   H5C2—C——C\\C ————————— C//C—CH
   H5C2—C=C/                 \C=C—C2H5
        |    \NH        HN/       |
   H3C—C=C/                  \C=C—CH3
         |                    |
        CH3                  CH3
```

Ätioporphyrin

---

[1]) Vgl. hierzu Willstätter und Stoll: Untersuchungen über die Assimilation der Kohlensäure. Berlin: Julius Springer 1918.

Im Ätiophyllin ist das gleiche Gerüst nur mit Magnesium anzunehmen:

```
                               HC=CH
                                |  |
 H3C—C—CH\\              //C—C
      |     >N          N<     ||
H5C2—C——C\\   .        .  //C—CH
             C———\/———C
 H5C2—C=C<                 >C=C—C2H5
      |     >N—Mg—N<        |
 H3C—C=C/                  \C=C—CH3
         |                  |
        CH3                CH3
```

Mehrere Einzelheiten dieser Formel sind noch willkürlich. Die gelben Farbstoffe, welche gemeinsam mit dem Chlorophyll in den Pflanzen sich vorfinden, sind von Willstätter ebenfalls untersucht worden. Sie sind stickstofffrei, eines ist das bekannte Carotin der Möhre, ein ungesättigter Kohlenwasserstoff der Formel $C_{40}H_{56}$, das andere das Xanthophyll, ein Oxyd des Carotins der Formel $C_{40}H_{56}O_2$. Beide haben große Affinität zum Sauerstoff. In den Braunalgen hat Willstätter ein drittes, das Fucoxanthin von der Formel $C_{40}H_{54}O_6$ aufgefunden. Es besitzt basische Eigenschaften, offenbar durch den ätherartig gebundenen Sauerstoff, und bildet ein blaues Chlorhydrat, das als Oxoniumsalz aufzufassen ist. Ein Isomeres des Carotins, das Lycopin, ist in der Tomate enthalten, ein solches des Xanthophyll, das Lutein, im Hühnereidotter. Die Aufklärung der Konstitution dieser gelben Farbstoffe ist durch die amorphe Beschaffenheit ihrer Abbauprodukte erschwert.

Blutfarbstoff.

Hämoglobin ist der Farbstoff der roten Blutkörperchen, welcher sich mit Sauerstoff zu Oxyhämoglobin vereinigt. Durch Einwirkung von Eisessig und etwas Kochsalz entsteht daraus Hämin $C_{33}H_{32}O_4N_4FeCl$, das mit Alkali in Hämatin $C_{33}H_{32}O_4N_4FeOH$ verwandelt werden kann.

Aus Hämin kann nach Nencki bei der Reduktion ein Gemisch von Basen erhalten werden, um deren Bearbeitung sich H. Fischer, Küster, Marchlewski, Piloty und Willstätter verdient gemacht haben. Bis jetzt sind folgende Basen aufgefunden worden, welche sich sämtlich von Pyrrol ableiten:

```
H3C—C—C—C2H5          H3C—C—C—C2H5
    ||  ||                ||  ||
    HC  CH            H3C—C—CH
     \ /                   \ /
     NH                    NH
 (Hämopyrrol a)        Isohämopyrrol

H5C2—C—C—CH3          H3C—C—C—C2H5
     ||  ||               ||  ||
 H3C—C   CH           H3C—C   C—CH3
      \ /                  \ /
      NH                   NH
  Kryptopyrrol         Phyllopyrrol
```

Weitere Abbauprodukte des Hämatins sind Hämatinsäure:

```
H3C—C=C—CH2·CH2·COOH
    |  |
   OC  CO
     \/
     NH
```

erhalten durch Oxydation mit Chromsäure, ferner eine Anzahl anderer Alkylpyrryl-propionsäuren. Endlich ist ein Abbau des Blutfarbstoffes von Willstätter vermittels Alkali ausgeführt worden. Es ist schon lange bekannt, aus Hämin mittels Bromwasserstoff in Eisessiglösung das Eisenatom herauszunehmen:

$$C_{33}H_{32}O_4N_4FeCl + 2\,H_2O + 2\,HBr \quad = \quad FeClBr_2 + C_{33}H_{38}O_6N_4$$

Die neu entstehende Verbindung wird Hämatoporphyrin genannt, welche von Willstätter mit methylalkoholischem Kali behandelt wurde, wobei ein Hämoporphyrin $C_{33}H_{36}O_4N_4$, eine Dicarbonsäure erhalten wird, welche isomer mit den beim Abbau des Chlorophylls erhaltenen Säuren ist. Durch Erhitzen mit Natronkalk spalten sich die Carboxylgruppen ab, und man erhält Ätioporphyrin $C_{31}H_{36}N_4$, identisch mit dem aus Chlorophyll erhaltenen.

Es lassen sich demnach aus Blut und Blattfarbstoff gleiche Abbauprodukte erhalten, so daß hier gewisse Zusammenhänge zutage treten. Während nun R. Willstätter Formeln mit 33 Kohlenstoffatomen annimmt, sind von W. Küster solche mit 34 Kohlenstoffatomen in Vorschlag gebracht worden, so daß nach letzterem die Summenformel des Hämatoporphyrins $C_{34}H_{38}O_6N_4$ ist.

Die Formeln, welche nun Willstätter für Hämoporphyrin und Hämin zur Erörterung stellt, sind die folgenden:

```
                                          HC=CH
                                          |   |
                  H3C—C—CH                C—C
                      ‖   \\N           N//  |
         CH3·CH2—C——C                  \  |
                       \\C————————C//     C—CH
  COOH·CH2·CH2—C=C                  C=C—CH2·CH2·COOH
                |   \NH        NH/   |
            H3C—C=C                 C=C—CH3
                   |                 |
                  CH3               CH3
```

Hämoporphyrin

```
        H3C—C=========C\            /C=========C
            | /CH=CH-  >N         N<-CH=CH\   |
            C=========C/  \      /  \C=========C
                       \C  ========C/
  COOH·CH2·CH2—C=C/     .  .       \C=C—CH2·CH2·COOH
               |   \N——Fe——N/       |
               C=C/      |     \C=C—CH3
               |  |      Cl     |
             H3C CH3           CH3
```

Hämin

Im Blattfarbstoff ist Magnesium, im Blutfarbstoff Eisen, jener ist ein Ester mit dem Phytol gepaart, dieser mit Globin, also hier wie dort wesentliche Ähnlichkeit, aber auch erhebliche Unterschiede.

Küster schlägt eine etwas andere Häminformel vor, in der die vier Stickstoffatome mit dem Eisen gleichmäßig komplex gebunden sind:

```
                                   H
                                   |
                                  .C
                                 /   \\
HOOC·CH2—CH2—C=C                       C—C—CH3
             |   \NH             N/     ||
             |   /    \       /   \\    ||
       H3C—C=C          \   /        C—C—CH=CH2
            \                      /
             HC          FeCl     CH
            /           /    \      \
HOOC—CH2—CH2—C=C        /      \     C—C—CH=CH2
             |   \NH           N//    ||
             |   /              \     ||
       H3C—C=C.                  C—C - CH3
                 \        C     //
                          |
                          H
```

Hämin

Literaturverzeichnis.

Lehrbücher der Farbstoffchemie:

Bucherer, Hans Th.: Lehrbuch der Farbenchemie. 2. Aufl. Leipzig: Otto Spamer 1921.

Cain, J. C.: The manufacture of dyes. London: Macmillan 1922.

Cain, J. C. et J. F. Thorpe: Les matières colorantes de synthese et les products intermédiaires servant à leur fabrication. Paris: Dunod 1922.

Ehrmann, E.: Traité des matières colorantes organiques et de leurs divers applications. Paris: Dunod 1922.

Fierz-David, H. E.: Grundlegende Operationen der Farbenchemie, 2. Auflage. Berlin: Julius Springer 1922.

Georgievics, G.: Kurzgefaßtes Lehrbuch der Farbenchemie. Leipzig und Wien: Franz Deuticke 1921.

Derselbe: Handbuch der Farbenchemie, 5. Auflage. Leipzig und Wien: Franz Deuticke 1922.

Vassart, H.: Matieres colorantes artificielles. Paris: Albert Michel 1922.

Allgemeine Lehrbücher:

Meyer, V. und P. Jacobson: Lehrbuch der organischen Chemie. Leipzig: Veit & Co. bzw. Vereinigung wissensch. Verleger Walter de Gruyter & Co. 1902/20 (hierin einzelne Abschnitte).

Enzyklopädien:

Ullmann, F.: Enzyklopädie der technischen Chemie. Bd. I—XII. Berlin und Wien: Urban & Schwarzenberg 1914/23 (einzelne Abschnitte).

Biographisches:

Nachruf für Gries, Hoffmann, Caro, Brunck, Witt, Liebermann, v. Kostanecki, V. Meyer, Emil Fischer, Bohn in den Berichten d. Deutsch. chem. Gesellschaft.

Graebe, C.: Geschichte der organischen Chemie. 1. Bd. Berlin: Julius Springer 1920.

Baeyer, A. v.: Zur Geschichte der Indigosynthese. Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 33. Sonderheft 1900.

Brunck, H.: Die Entwicklungsgeschichte der Indigofabrikation. Ebenda.

Caro: Die Entwicklung der Teerfarbenindustrie. Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 25, c, S. 955. 1893.

Bohn, R.: Küpenfarbstoffe. Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 43, S. 987. 1910.

Duisberg, C.: Abhandlungen, Vorträge und Reden aus den Jahren 1882 bis 1921. Berlin und Leipzig: Verlag Chemie 1923.

Lepsius, Bernhard: Festschrift zur Feier des 50jährigen Bestehens der Deutschen chem. Gesellschaft. Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 51. Sonderheft 1918.

Nietzki, R.: Entwicklungsgeschichte der künstlichen organischen Farbstoffe. Sammlung Ahrens Bd. VII. Stuttgart: Ferdinand Enke 1902.

Farbe und Konstitution:

Georgievics, G.: Farbe und Konstitution. Zürich: Schulthess & Co. 1921.

Henrich, F.: Theorien der organischen Chemie. 4. Auflage. Braunschweig: Friedr. Vieweg & Sohn 1920.

Kauffmann, Hugo: Über den Zusammenhang zwischen Farbe und Konstitution bei chemischen Verbindungen. Ahrenssche Sammlung Bd. IX. Stuttgart: Ferd. Enke 1904.

Derselbe: Die Auxochrome. Ebenda Bd. XII.

Derselbe: Die Valenzlehre. Stuttgart: Ferd. Enke 1912.

Derselbe: Beziehungen zwischen physikalischen Eigenschaften und chemischer Konstitution. Stuttgart: Ferd. Enke 1920.

Ley: Die Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution. Leipzig: S. Hirzel 1911.

Smiles, S.: Chemische Konstitution und physikalische Eigenschaften. Bearbeitet und herausgegeben von O. Herzog. Dresden und Leipzig: Theodor Steinkopf 1914.

Weinberg, A. v.: Kinetische Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen. Braunschweig: Friedr. Vieweg & Sohn 1914.

Tabellenwerke:

Schultz, G.: Farbstofftabellen. 6. Auflage. 2 Bde. Berlin: Weidmannsche Buchhandlung 1923.

Shreve, R. N.: Dyes classified by intermediates. New York: Chemical Catalog Company 1922.

Grandmougin, E.: Tabellarische Übersicht der wichtigsten Küpenfarbstoffe, 2 Teile 1911 und 1912, Verlag des elsäss. Textilblattes Gebweiler.

Truttwin, Hans: Enzyklopädie der Küpenfarbstoffe. Berlin: Julius Springer 1920.

Patentliteratur:

Friedländer, Paul: Fortschritte der Teerfarbenfabrikation. Bd. I—XIII. Berlin: Julius Springer 1888—1923.

Winther, Adolf: Patente auf dem Gebiete der organischen Chemie. 1877—1906. Gießen: Töpelmann 1908.

Lange, O.: Die Zwischenprodukte der Teerfarbenfabrikation. Leipzig: Otto Spamer 1920.

Kohle und Steinkohlenteer:

Hinrichsen, F. W. und S. Staczak: Die Chemie der Kohle. 3. Auflage von Muck: Die Chemie der Steinkohle. Leipzig: Wilh. Engelmann 1916.

Fischer, Fr.: Gesammelte Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle. Bd. 1—6. Berlin: Gebr. Bornträger 1917/23.

Spilker, A.: Kokerei und Teerprodukte der Steinkohle. 4. Auflage. Halle: Wilhelm Knapp 1923.

Lunge, G. und H. Köhler: Die Industrie des Steinkohlenteers und Ammoniaks. 5. Auflage. Braunschweig: Friedr. Vieweg & Sohn 1912.

Weissgerber, R.: Chemische Technologie des Steinkohlenteers. Leipzig: Otto Spamer 1923.

Zwischenprodukte:

Täuber, E. und R. Normann: Die Derivate des Naphthalins, welche für die Technik Interesse besitzen. Berlin: R. Gärtner 1896.

Reverdin, E. und H. Fulda: Tabellarische Übersicht der Naphthalinderivate. Basel: Georg & Co. 1894.

Absorption:

Formánek, J. und E. Grandmougin: Untersuchung und Nachweis organischer Farbstoffe. Berlin: Julius Springer 1908/12.

Farbenchemisches Praktikum:

Möhlau, R. und Hans Th. Bucherer: Farbenchemisches Praktikum. 2. Auflage. Berlin und Leipzig: Walter de Gruyter & Co. 1920.

Natürliche Farbstoffe:

Abderhalden: Handbuch der biolog. Arbeitsmethoden. Berlin und Wien: Urban & Schwarzenberg 1923:

Lfg. 8. Rupe, Lentzinger und Jetzer: Nachweis und Darstellung der wichtigsten Pflanzenfarbstoffe mit Ausnahme des Blatt- und Blutfarbstoffes.

Brigl, P.: Die chemische Erforschung der Naturfarbstoffe. (Die Wissenschaft Bd. 97.) Braunschweig: Friedr. Vieweg & Sohn 1921.

Rupe, H.: Die Chemie der natürlichen Farbstoffe. Bd. I und II. Braunschweig: Friedr. Vieweg & Sohn 1900 bzw. 1909.

Willstätter, R. und A. Stoll: Untersuchungen über das Chlorophyll. Berlin: Julius Springer 1913.

Perkin, A. G., and A. E. Everest: The natural organic colouring matters. London: Longmanns, Green and Co. 1918.

Anthrachinonfarbstoffe:

Barry Barnett, E. de: Anthracene and Anthraquinone. London: Bailliere, Tindall and Cox. 1921.

Pyridin, Chinolin, Acridin und Xanthenfarbstoffe:

Hewitt, J. T.: Dyestuffs derived from pyridine, quinoline, acridine and Xanthene. London: Longmanns, Green & Co. 1922.

Küpenfarbstoffe:

Thorpe, J. F. and C. K. Ingold: Synthetic colouring matters: Vat colours. London: Longmanns, Green & Co. 1923.

Schwefelfarbstoffe:

Meyer, M.: Dehydrotoluidin, its isomers, homologues, analogues and derivatives (Sulphur dyes). New York: College of City of N. Y. 1922.

Lange, Otto: Die Schwefelfarbstoffe. Leipzig: Otto Spamer 1912.

Pigmentfarbstoffe:

Staeble, R.: Die neueren Fortschritte der Pigmentfarbenindustrie. Berlin: Julius Springer 1910.

Pyrazolonfarbstoffe:

Cohn, G.: Die Pyrazolonfarbstoffe. Leipzig: Georg Thieme 1910.

Namenverzeichnis.

Sachverzeichnis.